**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Idelma Aparecida Alves Terra

**Estudos espectroscópicos de vidros sódio
aluminofosfatos co-dopados com Yb^{3+} e Tm^{3+}**

**São Carlos
2007**

AUTORIZO REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Terra, Idelma Aparecida Alves

Estudos espectroscópicos em vidros sódio aluminofosfatos co-dopados com Yb^{3+} e Tm^{3+} / Idelma Aparecida Alves Terra; orientador Maximo Siu Li.
-- São Carlos, 2007.
106 f.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciências e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Espectroscopia óptica. 2. Vidros. 3. Co-dopados: Tm^{3+} e Yb^{3+} . 4. OH^- . I. Título.

IDELMA APARECIDA ALVES TERRA

Estudos Espectroscópicos de Vidros Sódio

Aluminofosfatos co-dopados com Yb^{3+} e Tm^{3+}

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li.

São Carlos
2007

Folha de Aprovação

Dedico este trabalho

À minha família:

*Meu pai, por desejar e buscar algo
melhor para mim.*

*Minha querida mãe pelo amor,
dedicação, incentivo e compreensão
em todos os momentos.*

Meus irmãos: Ednei e Luciane.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Ao professor Máximo Siu Li, pela orientação.

À professora Maria Cristina Terrile, pelo empenho na minha formação científica, pelas inúmeras discussões e sugestões, por sempre me incentivar e principalmente pela confiança e amizade.

Ao professor Luiz Antônio de Oliveira Nunes, por fornecer o material, infraestrutura, apoio e atenção, para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor René Ayres de Carvalho pelo incentivo, paciência, pelas inúmeras discussões, sugestões e amizade.

À professora Andréa Simone Stucchi de Camargo, pelas sugestões e discussões frutíferas.

Em especial aos professores: Dr^a. Luisa E. Bausá, Dr. Daniel Jacque Garcia e Dr. José Garcia Solé da Universidad Autónoma de Madrid, pessoas adoráveis, que me acolheram e me auxiliaram durante toda minha estadia na Espanha, me proporcionando um crescimento científico e principalmente pessoal.

A todos do laboratório de Espectroscopia Laser da Universidad Autónoma de Madrid, Antonio Benayas Hernández, Airán Ródenas Seguí, Emma Martín Rodríguez, Pablo Molina de Pablo e à Rosa María Quispe Siccha da Universidad Nacional Autónoma de México, pela atenção e momentos agradáveis. Certamente foi um grande prazer tê-los conhecidos.

Aos técnicos do laboratório Possato, Carlinhos e João.

À secretaria do grupo Isabel Aparecida Possatto de Oliveira, sempre atenciosa e prestativa.

Aos funcionários da biblioteca do IFSC-USP em especial à Betânia, Mara e Neusa, pela atenção e carinho que me dedicam desde a minha graduação.

Aos queridos amigos que tive a oportunidade de fazer ao longo deste mestrado: Renata do Prado Lima, por dividir os momentos, felizes ou não, sempre com uma palavra amiga e ao Elissandro da Silva Norte que apesar de estar longe sempre me incentiva nunca desistir.

A todos dos Grupos de Oração Universitário (GOU), Sal & Luz e Resgate da USP, por me ajudarem a encontrar o equilíbrio entre a fé e a razão.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

E a todos que direta ou indiretamente me ajudaram na conclusão deste trabalho.

Muito Obrigada.

Resumo

Este trabalho apresenta a caracterização espectroscópica de dois conjuntos de vidros sódio aluminofosfatos co-dopados com Yb^{3+} e Tm^{3+} , na região do visível e infravermelho, preparados em atmosfera de nitrogênio e ambiente. Nestas amostras, os íons de Yb^{3+} são empregados como doadores eficientes, da excitação em 980nm, com transferência de energia subsequente para os íons Tm^{3+} . Os resultados são discutidos em termos do conteúdo de OH^- presentes em cada conjunto das amostras, e em função da concentração Tm_2O_3 . As propriedades radiativas foram analisadas usando a teoria de Judd Ofelt, e empregando os resultados experimentais e teóricos, foram avaliadas as eficiências quântica das luminescências (η) dos diversos níveis. Os resultados indicam que as amostras preparadas em atmosfera do N_2 , com um conteúdo de OH^- menor, apresentam propriedades superiores do que aquelas preparadas em atmosfera ambiente. Entre estas propriedades destacamos a transmissão no infravermelho, a qual é 30% mais extensa, as intensidades de emissão são mais elevadas, e a diminuição dos efeitos de supressão da luminescência, caracterizando-os como materiais potenciais para a geração do laser alta potência, bem com conversão ascendente de energia eficiente.

Também foram estudados os processos de transferência de energia, usando os modelos teóricos de Förster, Dexter e Miyakawa, calculando-se os parâmetros de transferência de energia. Os processos principais de transferência de energia analisados foram: migração da energia entre íons de Yb^{3+} , transferência de energia entre íons Yb^{3+} e Tm^{3+} , e interações com radicais OH^- . Os resultados indicam que transferência de energia Yb-Tm favorece a emissão em 1800 nm, e não há nenhuma evidência da supressão da luminescência até concentração de 2% de Tm_2O_3 .

Abstract

This work presents a throughout near-infrared and visible spectroscopic characterization of two sets of Yb^{3+} and Tm^{3+} codoped sodium aluminophosphate glasses, prepared in nitrogen and ambient atmospheres. In these samples, the Yb^{3+} ions are employed as efficient sensitizers of 0.98 μm excitation, with subsequent energy transfer to Tm^{3+} ions. Results are discussed in terms of the inferred OH^- content in each set of samples, and as a function of Tm_2O_3 concentration. Radiative properties are analyzed using Judd Ofelt theory, and by employing experimental and theoretical data, the fluorescence quantum efficiencies η of several levels are evaluated. Results indicate that samples prepared in N_2 atmosphere, with lower OH^- content, present superior properties than those prepared in ambient atmosphere. Among these properties are a 30% more extensive infrared transmission of the host matrix, higher emission intensities, and decreased quenching effects, characterizing them as potential materials for high power laser generation, as well as efficient upconversion.

Also the energy transfer processes were studied, by using Förster, Dexter and Miyakawa theoretical models, the energy transfer parameters were calculated. The main ion-ion energy transfer processes analyzed were: energy migration among Yb^{3+} ions, energy transfer between Yb^{3+} and Tm^{3+} ions, and interactions with OH^- radicals. The results indicated that $\text{Yb} \rightarrow \text{Tm}$ energy transfer favors 1.8 μm emission, and there is no evidence of concentration quenching up to 2% Tm_2O_3 doping.

Lista de Figuras

Figura 1.1: (A) Unidade estrutural básica tetraédrica PO_4 . (B) Estrutura básica ligada a outras unidades estruturais e ao oxigênio terminal duplamente ligado.	19
Figura 1.2: Cadeia linear do vidro fosfato, originada a partir da inclusão de modificadores.	19
Figura 1.3: Representação das diferentes estruturas que os vidros fosfatos podem apresentar. Formula estrutural a esquerda e tridimensional a direita: (A) Ortofosfato e (B) Pirofosfato.	20
Figura 1.4: Representação do grupo estrutural metafosfato. A esquerda formula estrutural e a direita tridimensional.	21
Figura 1.5: Extensão dos orbitais nos terras raras. ^[19]	25
Figura 1.6: Esquema de níveis para alguns lantanídeos trivalentes. ^[14]	26
Figura 2.1: (A) Representação do processo de absorção. (B) Esquema mostrando a absorção por transmissão em uma amostra com espessura x	34
Figura 2.2: Esquema simplificado de um sistema, demonstrando o processo de luminescência.	35
Figura 2.3: Esquema de níveis de energia ilustrando os efeitos das interações. São indicados os valores de ordem de grandeza das separações entre os níveis, bem como os vários termos do Hamiltoniano... ..	36
Figura 2.4: Transição eletrônica do estado metaestável $ i\rangle$ para estado $ f\rangle$	42
Figura 2.5: Diferentes processos de transferência de energia.	46
Figura 2.6: Localização relativa das distancias entre os núcleos e núcleo-elétron dos doadores e aceitadores de energia.....	47
Figura 2.7: Espectros das seções de choque emissão e absorção do íon Yb^{3+} , com detalhe indicando a superposição dos mesmos.	51
Figura 2.8: Representação para os processos de transferência de energia: (A) Stokes (criação de Fônons) e (B) Anti-Stokes (aniquilação de fônons).....	54
Figura 2.9: (A) Esquema simplificado do processo de conversão ascendente através de absorção de dois fótons (AEE), (B) Esquema simplificado do mecanismo de transferência de energia (TE) entre dois íons, seguido do processo de conversão ascendente.	56
Figura 2.10: Esquema simplificado do processo de conversão ascendente por meio de:	57
(A) sensibilização cooperativa (SC) e (B) emissão cooperativa (EC).....	57

Figura 3.1- Esquema do espectrômetro <i>Magna FT-IR Nicolet</i> modelo 850. ^[2]	61
Figura 3.2- Esquema do espectrômetro <i>Lambda 900 UV/VIS/NIR</i> ,	62
Figura 3.3: Esquema da montagem utilizada nas medidas de luminescência Vis e UV.	63
Figura 3.4: esquema da montagem usada nas medidas de luminescência IR e Upconversion.	64
Figura 3.5: Esquema da montagem utilizada nas medidas de tempos de vida dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+}	66
Figura 3.6: Montagem experimental para medidas de excitação por lâmpada	67
Figura 4.1: Espectro de transmissão, dos vidros sódio aluminofosfato não dopado com íons TR, com a mesma composição, preparados sob atmosfera ambiente e de N_2	70
Figura 4.2: (A) Espectro de absorção dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+} na matriz vítrea sódio aluminofosfato processadas em atmosfera ambiente e de nitrogênio. No detalhe do gráfico é apresentada a intensidade absorção da transição $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (800nm) em função da concentração de íons Tm^{3+} ; (B) Diagrama de níveis dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+}	71
Figura 4.3: (A) Diagrama de níveis do íon Tm^{3+} indicando excitações e emissões resultantes; (B) Diagrama de níveis dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+} com bombeio no íon Yb^{3+} e emissão no infravermelho do íon Tm^{3+}	76
Figura 4.4: (A) Espectro de emissão do íon Tm^{3+} , a partir da excitação em 355nm no nível $^1\text{D}_2$ dos íons Tm^{3+} ; (B) Espectro de emissão a partir da excitação em 457nm no nível $^1\text{G}_4$ dos íons Tm^{3+} . No detalhe de ambos gráficos observa-se a dependência da intensidade integrada, das emissões, em função da concentração de íons Tm^{3+} (as linhas entre os pontos são para melhor visualizar os gráficos).	77
Figura 4.5: (A) Luminescência na região de infravermelho, transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$; (B) Curva da intensidade em função da concentração para as amostras preparadas em ar e nitrogênio.....	79
Figura 4.6: (A) Curvas da decaimento temporal das intensidades de luminescência (transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (1810nm)), em função da concentrações de Tm^{3+} ; (B) Variação do tempo de vida da transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ para as amostras com mesma concentração de Tm^{3+} preparadas em atmosfera ambiente (Amb) e atmosfera de nitrogênio (N_2).	80
Figura 4.7: Diagrama de níveis dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+} . Com detalhes do processo de conversão ascendente de energia: TE: Transferência de energia, AEE: absorção do estado excitado e DM: Decaimento multifônons.....	83
Figura 4.8: (A) Espectros de conversão ascendente de energia. No detalhe, apresenta-se a intensidade da emissão em função da concentração de Tm^{3+} ; (B) Dependência das intensidades de emissão com a potência do laser de excitação.	84

Figura 4.9: (A) Espectro de luminescência do íon Yb^{3+} ; (B) Dependências das intensidades de emissão em 1005 e 1800 nm, com a concentração Tm^{3+}	88
Figura 4.10: Decaimento Temporal da intensidade da transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} para as amostras processadas em atmosfera de nitrogênio e de ambiente.	89
Figura 4.11: (A) Tempos de vida medidos para transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de Tm^{3+} . (B) Eficiência quântica da emissão em 1005nm em função da concentração de Tm^{3+}	90
Figura 4.12: (A) Espectros da seção de choque de emissão em cm^2 , obtido usando-se o método de Fuchtbauer- Lundenburg, e da seção de choque de absorção para o íon Yb^{3+} . (B) Espectro da superposição dos espectros da seção de choque de emissão e da seção de choque de absorção para o íon Yb^{3+}	93
Figura 4.13: (A) Espectros de seção de choque de emissão em cm^2 obtido usando o método de McCumber e de seção de choque de absorção para o íon Yb^{3+} . (B) Espectro da superposição dos espectros seção de choque de emissão de seção de choque de absorção para o íon Yb^{3+}	95
Figura 4.14: (A) Espectros seção de choque de emissão obtidos utilizando o método de Fuchtbauer- Lundenburg e de McCumber. (B) Comparação entre os espectros de superposição obtidos utilizando ambos os métodos.	96
Figura 4.15: Seção de choque absorção do íon Tm^{3+} e seção de choque de emissão do íon Yb^{3+} em função do comprimento de onda.....	97
Figura 4.16: Superposição espectral $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$: (A) Subtração de 1 fônon. (B) Subtração de 2 fônons.	98

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Força de oscilador experimental e teórica, e parâmetros de intensidade dos vidros sódio aluminofostatos co-dopado com Tm^{3+} e Yb^{3+} .	73
Tabela 4.2: Elementos de matriz reduzidos utilizados na determinação dos parâmetros Ω_λ no sistema vítreo sódio aluminofosfato. ^[5,6]	74
Tabela 4.3: Elementos de matriz reduzidos para demais transições, utilizados no cálculo das propriedades radiativas do sistema vítreo sódio aluminofosfato. (Íon Tm^{3+}) ^[7]	75
Tabela 4.4: Tempo de vida medidos em μs , para transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ no infravermelho, para amostras feitas em atmosfera ambiente e de nitrogênio.	80
Tabela 4.5: Tempos de vida medidos, em μs , para transições do íon Tm^{3+} na região do visível.	81
Tabela 4.6: Propriedades radiativas dos vidros sódio aluminofosfato co-dopados com íons Tm^{3+} e Yb^{3+} .	86
Tabela 4.7: Microparâmetros calculados por ambos métodos: Fuchtbauer-Lunderburg e McCumber ...	94
Tabela 4.8: Taxa de transferência e micro-parâmetros para condições não ressonantes.	98

Sumário

CAPÍTULO I.....	16
1.Introdução.....	16
1.1-Motivação e Objetivos	16
1.2-Tecnologia: Vidro	17
1.2.1-Matriz Vítreá: Sódio Aluminiofosfato	18
1.3-Terras Raras.....	22
1.3.1-Descoberta e Obtenção:.....	22
1.3.2- Íons Terras Raras: Características	24
1.4- Íon Yb^{3+}	27
1.5- Íon Tm^{3+}	28
1.6-Descrição do Trabalho	29
1.7-Referências Bibliográficas:	30
CAPÍTULO II.....	32
2.Bases Teóricas	32
2.1- Introdução.....	32
2.2- Absorção Óptica.....	33
2.3-Luminescência.....	35
2.4-Teoria de Judd-Ofelt.....	36
2.5- Tempo de Vida Radiativo em Sistema de Íon com Dois Níveis.....	42
2.6- Processos de Transferências de Energia.....	45
2.6.1-Mecanismos Não-Rradiativos	46
2.6.2- Modelo de Förster-Dexter – Transferência de Energia Ressonante.....	47
2.6.3- Modelo de Dexter - Miyakawa - Transferência Energia Não –Ressonante.....	53
2.7-Conversão Ascendente de Energia (“Upconversion”)	55
2.8-Referências Bibliográficas:	57
CAPÍTULO III	59
3. Parte Experimental	59
3.1- Preparação das Amostras	59
3.2 -Técnicas Ópticas	60
3.2.1-Transmissão no Infravermelho.....	60
3.2.2-Absorção Óptica no Ultravioleta (UV) –Visível (Vis) -Infravermelho Próximo (NIR).....	62
3.2.3-Luminescência no Visível	63
3.2.4-Luminescência IR e Conversão Ascendente de Energia no Íon Tm^{3+}	64
3.2.5-Intensidade de Emissão em Função da Potência de Bombeio	65
3.2.6-Tempo de Vida	65
3.2.7- Excitação com Lâmpada	66
3.2.8- Dispersão de Energia de Raio-X (EDX)	68
3.3- Referências Bibliográficas	68

CAPÍTULO IV	69
4.Resultados e Discussões	69
4.1-Transmissão no Infravermelho	69
4.2-Absorção UV - VIS – IV	70
4.3-Índice de Refração.....	72
4.4-Cálculos de Judd- Ofelt	72
4.5-Luminescência no Visível e Infravermelho	75
4.5.1-Luminescência Visível	75
4.5.2-Luminescência no Infravermelho.....	78
4.6.Tempos de Vida de estados Excitados	79
4.6.1. Tempo de Vida da Transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	79
4.6.2. Tempos de Vida das Emissões no Visível.....	81
4.7.Conversão Ascendente de Energia	82
4.8. Parâmetros Espectroscópicos Calculados.....	85
4.9- Íon Yb^{3+} :Medidas	87
4.9.1-Luminescência.....	87
4.9.2-Tempo de Vida Radiativo	89
4.10-Análise dos Processos de Transferência de Energia	91
4.10.1-Cálculos dos Parâmetros de Transferência Yb^{3+} - Yb^{3+} - Modelo Föster-Dexter	91
4.10 .2- Cálculos dos Parâmetros Para Processos Não Ressonantes (Yb^{3+} - Tm^{3+})	96
4.11- Referências Bibliográficas	99
CAPÍTULO V.....	100
5. CONCLUSÃO:.....	100
5.1-Absorção.....	100
5.2-Parâmetros de Judd-Ofelt	101
5.3-Luminescência Visível	101
5.4-Luminescência Infravermelho.....	102
5.5-Tempo de Vida	103
5.6-Conversão Ascendente de Energia.....	103
5.7-Processos de Transferência de Energia	104
5.8-Sugestões	104
5.9-Artigos Publicados	105
5.10-Resumos Publicados em Anais de Congressos	105

CAPÍTULO I

1.Introdução

1.1-Motivação e Objetivos

Nas ultimas décadas houve um aumento no interesse do desenvolvimento de materiais úteis para aplicações específicas. Assim, materiais com impurezas de terras raras (TR), são apropriados para: meio ativo para lasers, amplificadores ópticos, lâmpadas fluorescentes, sensores, úteis em comunicação, medicina e também fins bélicos. Entre as matrizes hospedeiras, as vítreas são em geral, de fabricação mais simples, podendo ser produzidas em larga escala com diferentes tamanhos e formas. As suas propriedades térmicas e mecânicas podem ser ajustadas a partir da variação da sua composição (vítrea). São materiais economicamente viáveis, pois, apresentam facilidade de preparação e um menor tempo de processamento, comparado aos cristais, por exemplo.

É importante a procura por aumentar a qualidade, a eficiência e diminuir os custos dos materiais para a obtenção de dispositivos ópticos, fotônicos e novos meios ativos para laser.

O principal objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades ópticas do vidro: sódio aluminofosfatos co-dopado com íons Yb^{3+} e Tm^{3+} . Esta matriz vítrea estudada é higroscópica, ou seja, incorpora água facilmente. Os radicais OH^- presentes nas amostras, são canais de perda de energia, pois absorvem na região do infravermelho, fazendo com que as eficiências das emissões

radiativas neste material diminuam, nesta região. Por isso, buscamos minimizar a presença deste radical nos vidros, por meio de controle da atmosfera (atmosfera de nitrogênio), durante o processamento dos mesmos.

Avaliamos as condições de maior eficiência quântica, bem como analisamos as interações das moléculas de OH⁻ com os íons dopantes, e sua influência nos processos de transferência de energia, comparando amostras preparadas em condições atmosféricas diferentes: atmosfera ambiente e atmosfera de nitrogênio. Para tanto realizamos medidas espectroscópicas tais como: transmissão no infravermelho, absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho, luminescência no infravermelho e visível, conversão ascendente de energia (upconversion) e tempos de vida das transições. A partir destas medidas caracterizaremos as amostras. Com o uso das teorias de Judd-Ofelt, Foster-Dexter e Dexter-Miraykawa, onde foi possível analisarmos e calcularmos os parâmetros de intensidade ($\Omega_{2,4\epsilon6}$), as propriedades espectroscópicas tais como: eficiência quântica (η), razão de ramificação (β), tempo de vida radiativo (τ) e seção de choque de emissão e absorção (σ), entre outras; e parâmetros de transferência de energia tais como: constante de transferência (C) e taxa ou probabilidade de transferência (W) entre os íons dopantes.

1.2-Tecnologia: Vidro

Os vidros são materiais amplamente utilizados em diversos ramos industriais, pois apresentam propriedades únicas, como a combinação de dureza e transparência a temperatura ambiente, resistência mecânica entre outras.

Sendo materiais cerâmicos, que se diferenciam de outros cerâmicos pelo fato de seus constituintes serem aquecidos até a fusão e depois serem esfriados para um estado rígido, sem

cristalização. Assim um vidro pode ser definido como um sólido amorfo, ou seja, tem uma estrutura não cristalina, sendo assim as moléculas do mesmo não estão dispostas numa ordem repetitiva e regular a longa distância, como a apresentada em um sólido cristalino, portanto, apresenta ordem de curto alcance. ^[1-2]

Os vidros têm como base os formadores e modificadores. Os formadores são substâncias que constituem a rede do vidro. Estas substâncias estão divididas em grupos, por exemplos para os vidros óxidos, temos: silicatos (SiO_2), boratos (B_2O_3), Germanatos (GeO_2), fosfatos (P_2O_5) entre outros, já para os vidros calcogenetos temos: compostos à base do elemento Enxofre (S), Selênio (Se) e Telúrio (Te). Já os modificadores são elementos que ocupam os interstícios da rede do vidro, “enfraquecendo” as ligações (diminuindo a energia necessária para a quebra da ligação), de tal forma que ao introduz um elemento modificador na estrutura do vidro, suas propriedades mudam, afetando a dureza, estabilidade da rede, etc, fazendo como que este possa ser trabalhado e enformado mais facilmente. Alguns importantes modificadores são: Al, Li, Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Pb e Zn. ^[2]

1.2.1-Matriz Vítrea: Sódio Alumíniofosfato

No nosso trabalho estudamos uma matriz vítrea do grupo dos vidros óxidos, um fosfato (P_2O_5); a seguir apresentaremos algumas características deste formador.

Os vidros fosfatos são constituídos por uma estrutura básica tetraédrica (PO_4), formada pela ligação de um átomo de fósforo central ligado a quatro de átomos de oxigênio, sendo uma unidade estrutural, ver figura 1.1(A). Na figura 1.1(B) temos uma unidade estrutural conectada à outras unidades, onde três dos quatro átomos de oxigênio são ligados a três unidades adjacentes PO_4 e o quarto é um oxigênio terminal duplamente ligado. A partir desta estrutura básica é

possível formar sistemas complexos dependendo da forma como se organizem, formando estruturas vítreas constituídas de longas cadeias.^[3-4]

Figura 1.1: (A) Unidade estrutural básica tetraédrica PO_4 . (B) Estrutura básica ligada a outras unidades estruturais e ao oxigênio terminal duplamente ligado.

Como citado anteriormente a matriz vítrea não é formada somente por formadores, também são adicionados compostos denominados modificadores, tais como óxidos de metais e de alcalinos terrosos.

Figura 1.2: Cadeia linear do vidro fosfato, originada a partir da inclusão de modificadores.

A adição dos modificadores provoca a quebra das ligações entre oxigênio e fósforo (O-P), de tal modo que a rede tridimensional é convertida em uma rede linear, ver figura 1.2.^[4] Essa quebra da ligação O-P, provoca a formação de *oxigênio não ligados*, non-bridging oxygens, proposta que foi sugerida por Kordes et. al.^[6], são oxigênios ligados a um cátion e a um fósforo ($\text{Na}^+\text{O}^-\text{P}$). O termo *oxigênio ligado* é usado quando um oxigênio está ligado a dois fósforos (O-P-O).

Os vidros fosfatos podem ser divididos em grupos estruturais de acordo com a razão entre oxigênio e fósforos, inclusive considerando os oxigênios dos modificadores. É o caso do grupo ortofostato, o qual tem um átomo de oxigênio ligado a três oxigênios não ligados e um duplamente ligado (figura 1.3 (A)), neste grupo, a razão O/P é igual a 4, e representamos este grupo por Q^0 , onde o zero sobrescrito indica o número de oxigênios ligados presentes no tetraedro. Um grupo formado por dois ânions ortofosfatos ligados por um dos vértices de cada tetraedro é denominado pirofosfato. Na figura 1.3 (B), temos a representação do grupo pirofosfato, representados por Q^1 , onde a razão O/P é igual a 3.5. Para este grupo existe apenas uma ligação P-O-P, e os outros vértices não estão disponíveis para realizar ligações P-O-P. Já para o grupo estrutural metafosfato a razão é igual 3, sendo representado por Q^2 , neste caso cada tetraedro apresenta duas ligações P-O-P, formando cadeias, figura 1.4 [7]

Figura 1.3: Representação das diferentes estruturas que os vidros fosfatos podem apresentar. Fórmula estrutural a esquerda e tridimensional a direita: (A) Ortofosfato e (B) Pirofosfato.

Como citado anteriormente no nosso trabalho temos uma matriz vítrea, constituída por formador P_2O_5 , juntamente com outros óxidos Na_2O e Al_2O_3 , a estrutura básica destes vidros é metafosfata, O/P=3. No trabalho citaremos a composição do vidro formado como: (57-x)

$(\text{NaPO}_3)_3 + (38-y) \text{Al}(\text{PO}_3)_3$, onde $(x+y)$ é a composição do dopante, Tm_2O_3 , o qual terá sua concentração variada e no restante da composição do vidro temos 5% Yb_2O_3 .

Estes vidros fosfatos apresentam alto coeficiente de expansão térmica, baixa temperatura de transição vítrea, baixa temperatura de amolecimento e de preparação (1200 °C), comparados aos silicatos e boratos.^[7] São vidros higroscópicos, isto é, incorporam água facilmente durante o seu processo de fabricação. Alguns trabalhos mostram que a adição de Al_2O_3 , aumenta a resistência mecânica do vidro, a solubilidade, assim como a sua temperatura de transição vítrea, e diminui o coeficiente de expansão térmica.^[3] Em nossas amostras a concentração de Al_2O_3 é de aproximadamente 40% (fixa).

Figura 1.4: Representação do grupo estrutural metafosfato. A esquerda formula estrutural e a direita tridimensional.

Os vidros fosfatos são materiais tecnologicamente importantes por causa do alto coeficiente de expansão térmica, por isso suportam alta potência de bombeio. Os vidros metafosfatos são usados como meio ativo para lasers, quando se quer obter simultaneamente, alta energia (Kilojoule) e alta potência de pico (Terawatt). São lasers usados para pesquisa de energia de fusão, pois, apresentam excelente armazenamento de energia e podem ser feitos em tamanhos grandes com alta qualidade óptica.^[8-9]

Uma desvantagem do uso de vidros fosfatos, como meio ativo para lasers, é devida sua menor resistência mecânica, do que a dos vidros silicatos; sendo mais propensos a fraturas.^[10]

As características ópticas dos vidros fosfatos como: baixa dispersão óptica comparada a dos vidros silicatos e boratos, janela de transmissão a qual vai do ultravioleta ao infravermelho (0.35μm a 4μm), os tornam bons candidatos a meios ativos para lasers.^[11,12]

Devido às características interessantes dos íons terras raras (maiores detalhes na seção 1.3) as amostras foram dopadas com íons Yb^{3+} e Tm^{3+} . Em outros trabalhos, como o reportado por L. C. Courrol et al. ^[13], mostra que esta é uma boa combinação, em outras matrizes. O uso do íon túlio (Tm^{3+}), em nossas amostras, deve-se as transições em vários comprimentos de onda que se estendem do ultravioleta (UV) ao infravermelho (IV). As emissões na região do infravermelho em 1810nm e 1220nm ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$), são usadas em lasers para medicina e amplificadores ópticos em telecomunicações. As emissões na região do visível: azul 450nm e vermelho 660nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$), são úteis devido à alta capacidade de armazenamento em memórias ópticas^[14]. Com o intuito de aumentar-se a eficiência destas emissões do Tm^{3+} ; nesta matriz, foram inseridos íons itérbio (Yb^{3+}) como ativadores ou sensibilizadores, o que possibilitou o uso de laser diodo, mais acessível e economicamente viável, para bombeá-los, havendo assim transferência de energia para os íons Tm^{3+} (detalhes discutidos na seção 2.6).

1.3-Terras Raras

1.3.1-Descoberta e Obtenção:

O termo terras-raras se deve, a tardia descoberta no final do século XVIII, de novos e incomuns minérios e às dificuldades iniciais na sua separação. A partir destes novos minérios outros foram sendo isolados dando origem a vários elementos.^[15]

Os primeiros íons terras raras foram descobertos graças às pesquisas feitas em 1794 por Johan Gadolin, quando investigava o minério iterbita, encontrado em Ytterby, na Suécia, em 1788. Mais tarde, ao pesquisar a cerita, Jöns Jacob Berzelius supôs ter descoberto um elemento, que seria a terra de cerita. Em 1789, o francês Paul-Émile Lecoq de Boisdran separou, por precipitação, o samário do didímio. Entre 1839 e 1843, Carl Gustav, Mosander, colaborador e discípulo de Berzelius, conseguiram separar a terra ítria, por desagregação, deu origem aos óxidos de térbio, de érbio e do próprio ítrio. Em 1880, o sueco Per Teodor Cleve conseguiu desdobrar o óxido de érbio nos óxidos de túlio, de hólmio e de érbio propriamente dito. Cinco anos depois, o austríaco Karl Auer, barão Von Welsbach, separou também do didímio, os óxidos de praseodímio e de neodímio, com base em métodos de diferenças de solubilidade e basicidade. Trabalhos posteriores levaram outros pesquisadores à descoberta dos lantanídeos restantes.^[15-16]

Segundo recomendações da IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), usa-se termo lantanídeos, para designar o grupo de elementos que inclui desde lantânio (La, Z=57) ao lutécio (Lu, Z=71) e terras raras quando for adicionado aos lantanídeos os elementos escândio (Sc, Z=21) e ítrio (Y, Z=39). Integram essa família: cério (Ce, Z=58), praseodímio (Pr, Z=59), neodímio (Nd, Z=60), promécio (Pm, Z=61), samário (Sm, Z=62), európio (Eu, Z=63), gadolínio (Gd, Z=64), térbio (Tb, Z=65), disprósio (Dy, Z=66), hólmio (Ho, Z=67), érbio (Er, Z=68), túlio (Tm, Z=69), itérbio (Yb, Z=70) e lutécio (Lu, Z=71).^[17]

A expressão terra é inadequada para designar estes elementos, que receberam este denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de óxidos, os quais se assemelham aos elementos conhecidos como terras. A expressão raras também é inapropriada pois os lantanídeos são mais abundante (com exceção do promécio) do que muitos elementos, como por exemplo, os elementos: túlio (0.5 ppm) e lutécio (0.8ppm), são as terras-raras menos abundantes na crosta terrestre, todavia são mais abundantes do que a prata (0.07ppm) e o bismuto

(0.008ppm).^[16] Todas as características específicas das terras-raras derivam da sua estrutura eletrônica.

1.3.2- Íons Terras Raras: Características

Os íons terras raras abrangem inúmeras aplicações, são utilizados, por exemplo, como: catalisadores no tratamento de emissões automotivas e no “craqueamento” do petróleo, materiais luminescentes “fósforos” na fabricação de lâmpadas fluorescentes, tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, na fabricação de lasers na região de infravermelho e visível, entre outras.^[15,16]

Os diferentes tipos de aplicações dos íons TRs, são devido as suas propriedades diferenciadas, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. Uma das principais características dos espectros dos TRs, são suas estreitas larguras de linhas (menor que 10 cm^{-1}) inclusive em matrizes sólidas, isso ocorre devido à blindagem dos orbitais $4f$, pelos elétrons das camadas $5s$ e $5p$, desta forma a interação com a vizinhança é fraca (figura 1.5).^[18-19] Por esta mesma razão os espectros não mudam muito de uma matriz para outra. Em 1968, Dieke publicou as posições dos níveis de energia dos íons terras raras em LaCl_3 , (figura 1.6)^[14], servindo assim de referência para identificar os estados dos lantanídeos em qualquer matriz. Os íons terras raras apresentam vários níveis, gerando inúmeras emissões no infravermelho (IV), visível (VIS) e ultravioleta (UV).

Figura 1.5: Extensão dos orbitais nos terras raras.^[19]

Inicialmente poderíamos acreditar que as bandas observadas nos espectros dos íons terras raras (TR), seriam devido às transições inter-configuracionais $4f-4f$, porém estas são proibidas por mecanismos de dipolo elétrico, pois envolvem estados de mesma paridade. Em 1937, Van Vleck propôs, que ao inserir um íon TR em uma matriz sólida, a interação deste íon com as vibrações da rede mesclam estados de diferente paridade, por exemplo $4f^{n-1} 5d$, de modo que as transições dipolares elétricas se tornam parcialmente permitidas (forçadas).^[20]

Em 1962 separadamente Judd e Ofelt^[21-22] propuseram um modelo teórico, que permitisse o cálculo destas transições observadas experimentalmente, este modelo teórico será discutido na seção 2.4.

Neste trabalho utilizamos dois íons terras raras como dopantes na matriz estudada, o íon Itérbio (Yb^{3+}) e o íon Túlio (Tm^{3+}), algumas propriedades importantes destes elementos serão citadas a seguir.

1.4- Íon Yb^{3+}

O íon Itérbio (Yb^{3+}) é o elemento da tabela periódica com número atômico 70 e peso atômico 173,04. O metal itérbio puro é prateado esbranquiçado, macio, e tem um ponto de fusão de 819°C. Na natureza o itérbio se encontra normalmente na forma de Yb^{3+} , embora possa ser facilmente reduzido a Yb^{2+} . Seu nome é originário da região sueca de Ytterbia, onde foi descoberto em 1878. [23-24]

A configuração eletrônica do átomo neutro é: $[\text{Xe}] 4f^{14}6s^2$; como íon trivalente, sua configuração é: $[\text{Xe}] 4f^{13}$. Seu esquema de níveis (Figura 1.6), apresenta apenas dois estados, nesta configuração, o $^2F_{7/2}$ (fundamental) e $^2F_{5/2}$ (excitado), separados por uma energia de aproximadamente (10200 cm^{-1}) devido a interação de spin-órbita. Quando introduzimos o íon Yb^{3+} em uma matriz cristalina, os níveis se desdobram como consequência do campo elétrico (níveis Stark) dos íons vizinhos. Este desdobramento rompe parcial ou totalmente a degenerescências dos estados $^{2S+1}L_J$ em função da simetria de seu sítio.[24] As transições eletrônicas entre os níveis $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ são proibidas por mecanismo dipolar elétrico; porque estes estados têm a mesma paridade. Entretanto as componentes estáticas e/ou dinâmicas do campo ligante mesclam as configurações de distintas paridades dando lugar a transições dipolares elétricas forçadas.

O íon Yb^{3+} apresenta várias características espectroscópicas interessantes entre as quais citamos:

- ✓ Alta seção eficaz de absorção em torno de 980nm, fazendo com que os materiais dopados com Yb^{3+} , sejam facilmente bombeados por lasers de diodos comerciais por exemplo InGaAs, acessíveis e economicamente viáveis.

- ✓ Sua banda de emissão larga (consequência do forte acoplamento íon-rede) permite sintonizar comprimentos de onda laser em um intervalo de dezenas de nanômetros.
- ✓ Devido à contração dos lantanídeos, o íon Yb^{3+} tem o menor dos raios iônicos da série, e por tanto se incorpora com maior facilidade como dopante em matrizes cristalinas.
- ✓ O tempo de vida médio do nível superior $^2\text{F}_{5/2}$ é alto (0.5-2 ms), comparado com outros íons TRs. Isto faz com que armazenamento de energia seja mais eficiente.^[25]
- ✓ Por não apresentar estados excitados nesta configuração, superiores ao $^2\text{F}_{5/2}$, não apresenta fenômenos de absorção de estado excitado e conversão ascendente de energia (up conversion), que possam representar perdas radiativas.
- ✓ A supressão da luminescência (quenching), por concentração, é muito menor, comparativamente a outros TRs, devido a sua alta eficiência quântica.
- ✓ É muito utilizado como sensibilizador em processos de transferência de energia para outros íons terras raras que absorvem facilmente na região de 1000nm, como é o caso do íons Tm^{3+} ou Er^{3+} por exemplo.^[26]

1.5- Íon Tm^{3+}

Em 1879, o sueco Per Theodor Cleve descobriu dois novos elementos como impurezas em amostras da terra érbia (óxido de érbio), nomeando um deles como túlio. A origem do nome túlio trata-se de uma homenagem a "Thule", nome tradicional da Escandinávia. É o décimo terceiro elemento da série dos lantanídeos e pertence ao grupo 3 da tabela periódica, com número atômico 69, peso atômico 168,93g e densidade do sólido igual a 9,321g/cm³. A configuração eletrônica do átomo neutro é: $[\text{Xe}] 4f^{13}6s^2$; como íon trivalente sua configuração é: $[\text{Xe}] 4f^{12}$. É um metal prateado, macio, maleável e dúctil. São conhecidos 25 isótopos deste elemento.^[15]

O túlio ocorre em pequenas quantidades com outras terras raras, em vários minerais. A monazita, XPO_4 ($X=Ce, La, Y$ ou Th), apresenta 0,07% de túlio. O túlio é o mais escasso dentre as terras raras e, segundo descobertas de novas ocorrências, se assemelham em raridade ao ouro (Au), prata (Ag) e cádmio (Cd).^[18]

O íon túlio apresenta emissões que vão desde ultravioleta (UV) até o infravermelho (IV). Na figura 1.6 temos o diagrama de níveis do Tm^{3+} . As emissões na região do IR estão em torno de 1800, 1400 e 2300nm correspondendo respectivamente às transições $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$. Há um interesse tecnológico nos cristais e vidros dopados com Tm^{3+} , devido a busca por novos dispositivos ópticos tais como: meios ativos para lasers com emissão nas regiões do visível (VIS) até infravermelho (IR). Na região do IR há possíveis aplicações na área médica, amplificadores ópticos entre outros. Já na região do VIS apresenta aplicações como: armazenamento de dados, leitor óptico etc.

1.6-Descrição do Trabalho

O trabalho está estruturado em seis capítulos, onde foram desenvolvidos os conhecimentos teóricos e experimentais, assim como as montagens experimentais utilizadas, resultados, discussões e conclusões. Os capítulos que constam neste trabalho são os seguintes:

❖ **Capítulo I - Introdução:** indicamos a motivação e objetivos do trabalho realizado.

Apresentamos algumas considerações gerais sobre a matriz vítrea estudada e os íons terras raras dopantes.

❖ **Capítulo II - Bases teóricas:** apresentamos os fenômenos estudados e observados no trabalho tais como: Absorção, Luminescência, Conversão ascendente de energia, bem

como as teorias e modelos empregados na análise destes fenômenos, entre eles: Teoria de Judd-ofelt, Modelo de Förster-Dexter e Modelo de Dexter – Miyakawa.

- ❖ **Capítulo III – Parte experimental:** neste capítulo nos dedicamos a descrever os procedimentos, as técnicas e montagens experimentais usadas nos estudos espectroscópicos das matrizes vítreas de sódio aluminofosfato co-dopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} ; tais como: EDX (dispersão de energia de raio X), absorção, transmissão, luminescência, conversão ascendente de luz e tempo de vida.
- ❖ **Capítulo IV – Resultados e discussões:** apresentamos os resultados obtidos experimentalmente, as propriedades e parâmetros espectroscópicos tais como: parâmetro de intensidade $\Omega_{2, 4 \text{ e } 6}$ e eficiência quântica (η), que caracterizam o sistema, as análises dos processos de transferência de energia e discussão avaliando a influência do radical OH^- presente na matriz.
- ❖ **Capítulo V – Conclusões.**
- ❖ **Capítulo VI - Apêndices**

1.7-Referências Bibliográficas:

- [1] W. F. Smith; “*Princípios de ciências e engenharia de materiais*” (1998). Editora McGraw-Hill de Portugal Ltda. V.1 p.639.
- [2] O. L. Alves, I. F. Gimenez e I. O. Mazali, “*Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*” Maio (2001).
- [3] D. L., Rocco “*Estudo espectroscópico dos vidros sódio aluminofosfatos: matrizes não dopadas e dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+}* ”. Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos, (2002).
- [4] Y. M. Moustafa and K. El-Egili. “*J.Non-cryst. Solids*”. **240**. 144. (1998)
- [5] S.W. Martin; *J. of the American Ceramic Society*. **74**, 1767-1784. (1991).
- [6] E. Kordes, *zAnorg Allgen. Chem.* **241**. 1. (1939).

- [7] W. T. Neto. “*Preparação e caracterização estrutural de vidros fosfato dopados com érbio*”. Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos, (2005).
- [8] P. R. Ehrmann, K. Carlson, J. H. Campbell, C. A. Click and R. K. Brow “*J. Non-Cryst. Solids*” **349**, 105. (2004).
- [9] T. I. Suratwala, R. A. Steele, G. D. Wilke, J. H. Campbell and K. Takeuchi. “*J. Non-Cryst. Solids*” **263/264**, 213. (2000).
- [10] P. Babu, H. J. Seo K. H. Jang, R. Balakrishnaiah, C. K. Jayasankar and A. S. Joshi. “*J. Phys. Condens. Matter*”, **17**, 4859-4876. (2005).
- [11] J. Zarzycki; ‘*Glasses and the vitreous state*’. Cambridge university Press. (1991).
- [12] R J Kirkpatrick and R K Brow *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **5** 9 (1995)
- [13] L.C. Courrol, L. V. G. Tarelho, L. Gomes N. D. Vieira Jr, F. C. Cassanjes, Y. Messaddeq and S. J. L. Ribeiro. “*J. of Non-Crystalline Solids*” **284**, 217-222. (2001).
- [14] G. H. DIEKE. “*Spectra and Levels of Rare Earth Ions in Crystals*”. (1968).
Editora H.M. Crosswhite and Hannah Crosswhite. p143. New York.
- [15] R. S. Puche, P. Caro. “*Rare Earths – Curso de Verano de El Escorial*”
Editorial Complutense: Madrid, (1998).
- [16] T. S. Martins e P. C. Isolani. “*Química nova*”, **28**, 111. (2005).
- [17] G. J. Leigh, *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990*;
Ed.; Blackwell Scientific: Oxford, 1990, p. 43.
- [18] N. M. Greenwood, Earnshaw A. “*Chemistry of the Elements*” Pergamon Press. (1984).
- [19] A. L. Robledano, “*Estrutura de centros ópticos de iones de tierras raras em LiNbO₃*”. Tese apresentada na Univesidad Autónoma de Madrid, (1996).
- [20] J. H. Van Vleck, *J. Phys. Chem.* **41**, 67. (1937).
- [21] B.R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750. (1962).
- [22] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511. (1962).
- [23] M. Weber. “*J. Non-cryst. Solids*”. **123**, 208. (1990)
- [24] E. M. Redondo, “*El ión Yb³⁺ en niobato de lítio: propiedades ópticas y acción laser*”. Tese apresentada na Univesidad Autónoma de Madrid, (2000).
- [25] W. G. Quirino, M. J. V. Bell, S. L. Oliveira and L. A. O. Nunes. “*J. of Non-Crystalline Solids*” **351**, 2042-2046. (2005).
- [26] F. Auzel. “*Proc. IEEE*” **61**, 758. (1973).

CAPÍTULO II

2. Bases Teóricas

Neste segundo capítulo apresentamos os fenômenos físicos e modelos teóricos usados, fundamentais para os estudos espectroscópicos realizados nas matrizes vítreas analisadas, dopadas com íons terras-raras (Yb^{3+} e Tm^{3+}). Entre esses fenômenos tem-se: absorção óptica, luminescência, processos de conversão ascendente de energia e transferência de energia. Para a determinação das propriedades espectroscópicas, tais como: eficiência quântica, seção de choque de absorção e emissão, taxa de transição e de transferência de energia, entre outras, as seguintes teorias foram usadas: Teoria de Judd-Ofelt e Modelo de Forster-Dexter e Yokoto-Tanimoto.

2.1- Introdução

Através da espectroscopia são estudadas as principais propriedades apresentadas pelos íons terras raras e outras impurezas. A espectroscopia de absorção óptica está entre os mais antigos campos científicos. Newton divulgou os princípios ópticos básicos para os estudos espectroscópicos, nos primeiros anos do século do XVIII e alguns anos mais tarde Bouguer publicou suas observações sobre a mudança na intensidade de um feixe de luz quando passa por uma determinada espessura de material absorvente (matrizes dopadas com terras raras).^[1]

Em meados do século XIX, Bunsen e Kirchhoff tinham desenvolvido um espectrofotômetro simples e mostraram que as linhas de emissão e de absorção dos elementos são

características e podem servir para a identificação dos elementos. Na mesma época Beer publicou suas observações com relação a dependência da intensidade luz transmitida com a concentração da espécie absorvente em uma amostra.

O número crescente de estudos fundamentais e de aplicações analíticas, no período anterior a 2ª Guerra Mundial, conduziu a um interesse maior em todos os campos da espectroscopia, por isso, recebeu um ímpeto grande nas investigações.

Com o passar das décadas os estudos foram sendo aprimorados e atualmente são fontes de muitas pesquisas em diversas áreas.

Para obtermos uma boa caracterização das amostras, para uma posterior aplicação tecnológica almejada, é necessário que analisemos vários tipos de espectros ópticos, tais como: transmissão, absorção, luminescência; que possibilitam calcular outras propriedades, tais como: tempos de vida de estados, conversão ascendente de energia, todas de fundamental importância. A seguir explanaremos alguns destes fenômenos.

2.2- Absorção Óptica

Todos os materiais absorvem luz em maior ou menor quantidade, em virtude da interação dos fótons de luz com a estrutura eletrônica e de ligação dos átomos, íons ou moléculas que constituem o material. A fração de luz transmitida por um material depende, de vários fatores tais como: a quantidade de luz incidente, refletida e absorvida pelo mesmo, a energia de fóton, a espessura da amostra, natureza do sistema, impurezas e dopantes, entre outras.^[2]

No processo de absorção óptica, os elétrons de um íon que se encontram num estados fundamental são excitados por fótons, mudando para um nível de energia superior. Para que

ocorra a transição entre os níveis de energia temos: $\Delta E = h\nu$, onde ν é a frequência do fóton.

Figura 2.1 (A)

Quando uma amostra com íons absorvedores, com uma determinada espessura x , é irradiada por um feixe de luz de intensidade (I_0) (referência ou inicial), parte da luz é absorvida, fazendo com que o fluxo de luz diminua; de modo que a intensidade (I), transmitida seja menor do que I_0 .^[2]

Figura 2.1: (A) Representação do processo de absorção. (B) Esquema mostrando a absorção por transmissão em uma amostra com espessura x .

A relação entre a intensidade de luz incidente (I_0) e a intensidade (I) transmitida, é definida por: $T = \frac{I}{I_0}$, é a chamada transmitância. A densidade óptica ($D.O.$) ou absorbância (A),

empregada em medidas quantitativas e é definida como: $A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T$.

A quantidade de luz absorvida pelo material depende da composição do mesmo, frequência da radiação incidente, e depende exponencialmente da espessura da amostra.

Combinando estas informações tem-se a relação conhecida como Lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (2.1)$$

onde: α é coeficiente de absorção que depende diretamente da concentração e do tipo de íons absorventes na amostra. A partir destes dados é possível obter o coeficiente de absorção, α :

$$-\alpha = \frac{\log \frac{I}{I_0}}{x \cdot \log e} \Rightarrow \alpha = 2.303 \cdot \frac{\log \frac{I_0}{I}}{x} \quad (2.2)$$

2.3-Luminescência

O processo de luminescência é a emissão de luz por uma substância quando submetida a algum tipo de estímulo como luz, reação química, radiação ionizante, temperatura, entre outros.

Para melhor compreendermos, um exemplo simples envolvendo um íon com 3 níveis de energia será explanado. O fenômeno consiste na absorção de fóton de luz de determinada energia, seguido pela emissão de outro fóton com energia menor que a do fóton absorvido. A figura 2.2, mostra uma representação do processo de emissão de energia.

Figura 2.2: Esquema simplificado de um sistema, demonstrando o processo de luminescência.

Inicialmente o sistema absorve um fóton de energia $h\nu_1$ do feixe de excitação, sendo promovido do estado fundamental E_0 , para o estado excitado E_2 , processo (1); em seguida pode ocorrer emissão diretamente para o nível fundamental ou como é exemplificado na figura 2.2, há um decaimento não radiativo, para um nível intermediário E_1 , onde o sistema entrega parte da energia, para matriz vítrea (ou sua vizinhança), correspondente ao processo (2). Em seguida a emissão de um fóton de energia $h\nu_2$ ($h\nu_2 < h\nu_1$), para o estado fundamental, processo (3).^[2]

2.4-Teoria de Judd-Ofelt

Como foi citado anteriormente, nesta seção detalharemos a teoria que descreve as transições observadas experimentalmente dos íons terras raras trivalentes. A seguir mostraremos as principais considerações utilizadas no desenvolvimento deste modelo teórico; amplamente utilizado na determinação de parâmetros espectroscópicos, tais como: seção de choque de absorção e emissão, tempo de vida, eficiência quântica, entre outros, para diferentes sistemas dopados com terras raras.

As intensas transições eletrônicas observadas experimentalmente para os íons terras raras não eram explicadas, pois pela regra de Laporte, segundo a mecânica quântica as transições via dipolo elétrico entre estados oriundos de uma mesma configuração, $4f$, e portanto com a mesma paridade, são proibidas. Entretanto em 1962, independentemente Bryan R. Judd e G. S. Ofelt,^[3,4] propuseram um modelo semiempírico que explica satisfatoriamente os resultados experimentais.

Figura 2.3: Esquema de níveis de energia ilustrando os efeitos das interações. São indicados os valores de ordem de grandeza das separações entre os níveis, bem como os vários termos do Hamiltoniano.

A quebra de degenerescência dos níveis dos íons terras raras são devido a três interações: interação coulombiana e interação spin-órbita presente no íon livre, e quando inseridos em uma matriz vítrea por exemplo, tem-se o efeito do campo ligante, ver figura 2.3. Tanto Judd quanto Ofelt, consideraram os termos ímpares na expansão do campo cristalino, os quais provocam a

mistura nos estados da configuração $4f$, com os estados de outras configurações por exemplo: $5d$, $6p$ entre outros. Conseqüentemente os estados $4f$ não apresentam paridade definida e as transições passam a ocorrer por meio do mecanismo de dipolo elétrico forçado.

A força de oscilador experimental para uma determinada banda de absorção, é obtida através do espectro de absorção medido para esta banda de acordo com a seguinte expressão:

$$F_{\text{exp}} = \frac{m_e c}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.3)$$

onde, m_e é a massa do elétron ($9,11 \cdot 10^{-28}$ g), c é a velocidade da luz ($2,9979 \cdot 10^{10}$ cm/s), e é a carga do elétron ($4,8063 \cdot 10^{-10}$ stc), N é o número de íons dopantes/cm³ e a integral $\int \alpha(\nu) d\nu$ é dada pela área integrada sob a banda da transição no espectro de absorção, onde $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção para a frequência ν (s⁻¹)^[5]. De acordo com o modelo de Judd-Ofelt a força de oscilador, experimentalmente obtida, é a somatória das forças originadas principalmente pelos mecanismos de dipolo elétrico e magnético, entretanto este último, apresenta intensidade de 10 a 100 vezes menor do que as por dipolo elétrico; muitas vezes a contribuição por dipolo magnético é desprezada. Outros mecanismos também podem estar presentes tais como mecanismos de dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, porém, muito menos intensos, sendo desconsiderados nos cálculos.^[5].

Segundo Judd e Ofelt a força de oscilador teórica por dipolo elétrico é dada pela seguinte expressão:

$$F_{de}^{calc} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\nu}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^n \psi' J' \left\| U^{\lambda} \right\| f^n \psi J \right\rangle \right|^2 \quad (2.4)$$

onde, n é o índice de refração da amostra, $\frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$ é o fator de correção de Lorentz devido ao campo local, ν é a frequência da transição, J é o número quântico de momento angular do nível

fundamental, J' é o correspondente número quântico do nível excitado, ψ e ψ' são as funções de onda para fundamental e final respectivamente, h é a constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-27}$ erg.s), Ω_λ são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, a serem determinados, $\left| \langle f^n \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| f^n \psi J \rangle \right|$ são os elementos de matriz reduzidos calculados e tabelados por Carnall e colaboradores [6,7], não variam de uma matriz para outra, pois neles esta incluída apenas a parte angular das funções de onda que descrevem os estados energéticos do íon, e esta não é afetada com a mudança de simetria a qual o íon esta submetido e U^λ é o operador que conecta os estados de f^n .

Para a força de oscilador para transições via mecanismo de dipolo-magnético temos:

$$F_{dm}^{calc} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\nu}{(2J+1)} n \left(\frac{1}{2m_e c} \right)^2 \left| \langle f^n \psi' J' | L + 2S | f^n \psi J \rangle \right|^2 \quad (2.5)$$

onde: $L+2S$ é o operador de dipolo magnético. Apesar das transições $f-f$ serem permitidas por dipolo magnético, as contribuições deste mecanismo, são bem menores quando comparadas àquelas por dipolo elétrico forçado. Assim sendo a força de oscilador de dipolo magnético pode ser calculada, pela aproximação sugerida por Carnall, dada por:

$$F_{dm}^{calc.} = F' n \quad (2.6)$$

onde: n é o índice de refração do meio, e F' é a força de dipolo magnético calculada para os íons lantanídeos em solução aquosa [6,7].

A teoria utiliza um modelo semi-empírico o qual consiste em igualar as forças de oscilador obtidas experimentalmente, utilizando o espectro de absorção do íon TR, com as forças de oscilador obtidas teoricamente, utilizando parâmetros ajustáveis. De tal modo que temos um sistema com um número de equações iguais ao número de bandas de absorção observadas.

Neste trabalho ao igualarmos as expressões de força de oscilador de dipolo elétrico teóricas (ver equação 2.4) e experimentais (equação 2.3) para as transições: ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$, ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ e ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ obtivemos um sistema com seis equações onde as incógnitas são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 . Através de um programa (software) que utiliza o método dos mínimos quadrados este sistema foi solucionado encontrando assim os valores destes parâmetros de intensidade. Existem vários programas que podem ser utilizados para estes cálculos, nos quais as unidades são diferentes, porém para todos eles, deve-se resolver uma matriz utilizando-se o método dos mínimos quadrados, não importando quais unidades foram empregadas.

Utilizando os valores dos Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , é possível calcular algumas propriedades ópticas importantes para caracterização de um material, tais como: taxa ou probabilidade de transições (A), tempo de vida radiativo dos níveis (τ_{rad}), razão de ramificação (β), eficiência quântica (η) e seção eficaz de emissão (σ).

A probabilidade de transição radiativa por dipolo elétrico para uma dada transição $J'-J$ é dada pela expressão:

$$A_{de}(J', J) = \frac{64\pi^4 E^3}{3h(2J'+1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^n \psi^{J'} \| U^{(\lambda)} \| f^n \psi^J \right\rangle \right|^2 \quad (2.7)$$

onde, J' é o momento angular do nível emissor quântico do nível excitado, E é a energia da transição de emissão (cm^{-1}) e $\left| \left\langle f^n \psi^{J'} \| U^{(\lambda)} \| f^n \psi^J \right\rangle \right|$ são os elementos de matriz reduzidos.

A probabilidade de transição radiativa total, por dipolo elétrico e dipolo magnético, de uma determinada transição é calculada pela seguinte expressão [8,9]:

$$A_T(J', J) = \frac{64\pi^4 E^3}{3h(2J'+1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} e^2 \left\{ \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle f^n \psi' J' \left\| U^\lambda \right\| f^n \psi J \right\rangle \right|^2 + \right. \\ \left. n \left(\frac{1}{2mc} \right)^2 \left| \left\langle f^n \psi' J' \left\| L + 2S \right\| f^n \psi J \right\rangle \right|^2 \right\} \quad (2.8)$$

A partir dos valores das probabilidades de transição é possível calcular o *tempo de vida radiativo* de um dado nível emissor. Para esse cálculo é necessário obter as probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do qual se deseja calcular, inclusive o fundamental.

A expressão do tempo de vida radiativo é dada por:

$$\tau_{rad.}^{calc.} = \frac{1}{\sum_J A_T(J', J)} \quad (2.9)$$

onde, $\sum_{J'} A_T(J'; J)$ é a somatória das probabilidades de transição radiativa total do nível emissor para todos os níveis abaixo do nível de interesse.

Lembrando que a probabilidade de transição total é dada por :

$$A_T(J', J) = A_{de}(J', J) + A_{dm}(J', J) \quad (2.10)$$

A partir dos valores dos tempos de vida obtidos experimentalmente para um dado nível emissor (τ_{exp}) e seu tempo de vida radiativo (τ_{rad}^{calc}) calculado pela teoria de Judd-Ofelt (equação 2.9), pode-se calcular a eficiência quântica de emissão para a transição a qual se referem esses tempos. A eficiência quântica é dada por:

$$\eta_{calc} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}^{calc}} \quad (2.11)$$

Geralmente η é expressa em porcentagem (%).

A razão de ramificação ou *branching ratio* é outra propriedade radiativa que pode ser obtida a partir dos valores da probabilidade de transição. Na realidade a razão de ramificação é uma probabilidade de transição relativa.

A razão de ramificação é dada por:

$$\beta(J', J) = \frac{A(J'; J)}{\sum_J A(J'; J)} \quad (2.12)$$

onde, $A(J', J)$ é a probabilidade de transição do nível J' para o nível J e $\sum_J A(J'; J)$ é a probabilidade total de transição, ou seja, é a somatória de todas as probabilidades de transição para os níveis abaixo do nível J' . A razão de ramificação ou *branching ratio* é adimensional.

Utilizando os valores obtidos das probabilidades de transição, e o espectro emissão, pode-se calcular a seção de choque de emissão de uma determinada transição. A seção de choque de emissão é um parâmetro fundamental na escolha de uma matriz dopada, para ser empregada como meio ativo para um laser de estado sólido. Quanto maior a seção de choque de emissão melhor será a eficiência do laser.

A seção de choque de emissão é dada por:

$$\sigma_{em}(J, J') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{efe.}} A[(J', J)] \quad (2.13)$$

onde: λ_p é o comprimento de onda do pico da emissão (em cm), $\Delta\lambda_{efe.}$ é a razão entre a área do pico e máximo valor de intensidade (em cm). A seção de choque de emissão é dada em cm^2 .

A seção de choque de absorção (σ_{abs}) pode ser calculada, a partir do espectro de absorção, medido em um espectrômetro comercial, de acordo com:

$$\sigma_{abs} = \alpha / N \quad (2.14)$$

onde α é o coeficiente de absorção em cm^{-1} e N é a concentração de íons dopantes absorvedores na amostra em cm^3 .

2.5- Tempo de Vida Radiativo em Sistema de Íon com Dois Níveis

Para uma impureza ou dopante que possui dois níveis de energia, como é o caso do íon Yb^{3+} , o qual foi usado no sistema aqui estudado, o uso da teoria de Judd-Ofelt, torna-se inviável para o cálculo da probabilidade transição radiativa do mesmo. Pois, como já vimos, para determinar os parâmetros $\Omega_{2,4,6}$, é necessário no mínimo um conjunto com três equações, isso implica em pelo menos três bandas de absorção. Sendo assim temos que usar outro método para determinar a probabilidade de transição radiativa de energia em tal sistema (Yb^{3+}). A seguir os detalhes da expressão usada no cálculo.

Figura 2.4: Transição eletrônica do estado metaestável $|i\rangle$ para estado $|f\rangle$.

Adotamos um sistema com dois níveis, como o mostrado na figura 2.4, onde $|f\rangle$ é estado final e $|i\rangle$ o estado inicial. Em equilíbrio térmico, a população no nível excitado $|i\rangle$, é menor do que aquela do nível fundamental $|f\rangle$. Einstein formulou uma teoria adicionando aos fenômenos de absorção e emissão estimulada, já conhecidos, um processo adicional de emissão não estimulada pelo campo de radiação, a qual chamou de *emissão espontânea*. O Coeficiente de

Einstein para emissão espontânea (A_{fi}) é a probabilidade de transição por processo espontâneo do nível i para o f .

O tempo de vida para uma transição entre os níveis de energia, está relacionado com o coeficiente de Einstein para emissão espontânea A_{fi} , ou seja o tempo de decaimento sem nenhuma interferência ou processo induzido.

No equilíbrio térmico as populações dos dois níveis, N_i e N_f , devem obedecer a relação, dada pelo fator de Boltzmann: $\frac{N_f}{N_i} = \frac{g_f}{g_i} e^{-(E_f - E_i)/kT}$, onde g_f e g_i são degenerescências dos níveis fundamental e superior respectivamente. [9,10]

Para a transição $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$, a probabilidade de transição do íon no estado inicial $|i\rangle$ é dada pela seguinte equação:

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \sum_{\delta} d\Omega_{\vec{k},\delta} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} f_{\delta}(\vec{k}, \omega)_{if} \quad (2.15)$$

sendo, δ a polarização da radiação emitida, ω frequência angular e $\vec{k}$ vetor de onda. A função $f_{\delta}(\vec{k}, \omega)_{if}$ é definida de tal modo que, a $f_{\delta}(\vec{k}, \omega)_{i,f} d\Omega_{\vec{k},\delta}$ seja a intensidade média em número de fótons/sec por unidade de frequência da radiação na frequência emitida espontaneamente no ângulo sólido $d\Omega_{\vec{k},\delta}$. Segundo McCumber^[11,12] a seção de choque de emissão $\sigma_{e\delta}(\vec{k}, \omega)$ pode ser escrita em termos da função $f_{\delta}(\vec{k}, \omega)_{if}$ como:

$$\sigma_{e\delta}(\vec{k}, \omega) = f_{\delta}(\vec{k}, \omega) \left[\frac{2\pi c}{\omega n_{\delta}(\vec{k}, \omega)} \right]^2 \quad (2.16)$$

isolando a função $f_{\delta}(\vec{k}, \omega)_{if}$ da equação (2.16) temos:

$$f_{\delta}(\vec{k}, \omega)_{if} = \frac{\sigma_{e\delta}(\vec{k}, \omega)}{c^2} \nu^2 n_{\delta}^2(\vec{k}, \omega) \quad (2.17)$$

Admitindo que $\sigma_{e\delta}(\vec{k}, \omega)$ seja independente da direção segundo a qual o fóton é emitido ($\sigma_{e\delta}(\vec{k}, \omega) = \sigma_{e\delta}(\nu)$) e que o índice de refração (n) seja independente de $\vec{k}$ e ω , podemos substituir em (2.15) a expressão (2.17), obtendo:

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \sum_{\delta} d\Omega_{\vec{k}\delta} \int_0^{\infty} d\nu \frac{\nu^2}{c^2} \sigma_e(\nu) n^2 = \frac{8\pi^2}{c^2} \int_0^{\infty} \nu^2 \sigma_e(\nu) d\nu \quad (2.18)$$

Segundo Minisclaco e Quimby^[13] tem-se :

$$g_f \int \nu^2 \sigma_{abs}(\nu) d\nu = g_i \int \nu^2 \sigma_{em}(\nu) d\nu \quad (2.19)$$

onde g_i e g_f são as degenerescências dos estados inicial $|i\rangle$ e final $|f\rangle$, respectivamente, $\sigma_{em}(\nu)$ é a seção de choque de emissão na frequência (ν) e $\sigma_{abs}(\nu)$ a seção de choque de absorção.

Evidenciando a última integral em (2.19), obtemos:

$$\int_0^{\infty} \nu^2 \sigma_{em}(\nu) d\nu = \frac{g_i}{g_f} \int_0^{\infty} \nu^2 \sigma_{abs}(\nu) d\nu \quad (2.20)$$

substituindo (2.20) em (2.18) tem-se:

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \frac{8\pi^2}{c^2} \frac{g_i}{g_f} \int_0^{\infty} \nu^2 \sigma_{abs}(\nu) d\nu \quad (2.21)$$

sendo $\nu = \frac{c}{\lambda} \therefore d\nu = \left(-\frac{c}{\lambda^2}\right) d\lambda$, podemos escrever a equação (2.21) como:

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \frac{8\pi^2}{c^2} \frac{g_i}{g_f} \int_0^{\infty} \left(\frac{c}{\lambda}\right)^2 \left(-\frac{c}{\lambda^2}\right) \sigma_{abs}(\nu) d\nu, \quad (2.22)$$

ou seja:

$$\frac{1}{\tau_{21}} = 8\pi n^2 c \frac{g_1}{g_2} \int_0^\infty \frac{\sigma_{abs}(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda \quad (2.23)$$

As bandas de absorção nos íons terras-raras são finas, assim na intergral acima podemos usar um valor médio de λ e tira-lo fora da integral.^[14] Sendo assim obtemos:

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \frac{8\pi n^2}{\bar{\lambda}^4} \frac{g_i}{g_f} \int_0^\infty \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (2.24)$$

Com o valor de $\bar{\lambda}$ e da seção de choque de absorção $\sigma_{abs}(\lambda)$, podemos, portanto calcular o tempo de vida τ_{if} do nível $|i\rangle$.

2.6- Processos de Transferências de Energia

Quando dois íons estão a uma distância relativamente curta num meio sólido, estes podem interagir entre si, de modo que ocorra transferência de energia (TE) de um para o outro. Na busca de materiais como meio ativo para lasers, a análise dos processos de transferência de energia entre íons é de fundamental importância, pois, estes processos podem tanto ajudar e aumentar a eficiência de emissão do material, quanto prejudicar e acarretar perdas de energia, por exemplo ao depopular o nível emissor.

Vários autores estudaram os processos de transferência de energia não radiativa, entre eles: T. Förster^[15] em 1948, posteriormente em 1953 seu trabalho foi complementado por D. L. Dexter,^[16] para transferências ressonantes de energia. Em 1970 foi proposto por T. Miyakawa e D. L. Dexter,^[17] um formalismo considerando transferência de energia não ressonantes. Neste capítulo explanaremos os modelos utilizados na caracterização do nosso sistema vítreo.

2.6.1-Mecanismos Não-Radiativos

Num processo de transferência de energia, há interação entre dois ou mais íons, onde: um íon com forte absorção em um determinado comprimento de onda, encontra-se num estado excitado (doador), podendo transferir energia para outro íon, que esteja no estado fundamental por exemplo (aceitador). Em geral, deste modo são obtidas emissões mais intensas, do que quando os íons aceitadores são excitados diretamente, sem contar a dificuldade de se obter lasers que possam ser usados para o bombeio direto. No nosso trabalho utilizamos o íon Yb^{3+} como doador. O íon Yb^{3+} absorve em 980nm e transfere sua excitação para o íon Tm^{3+} , o qual gera emissões no infravermelho (IV), visível (Vis) e ultravioleta (UV), por meio de processos de conversão ascendente de energia. Mais detalhes, na seção 2.7. É complicado obter estas emissões por bombeando direto no íon Tm^{3+} . Em alguns casos, nos quais a concentração de íons (doador e/ou aceitador) é muito elevada, a energia pode mover-se pelo sólido, de um íon para outro do mesmo tipo, antes de emitir, este processo recebe o nome de migração ou difusão de energia.

Figura 2.5: Diferentes processos de transferência de energia.

A transferência de energia pode ser *radiativa*, quando o íon doador emite radiação, e esta antes de sair do material, é absorvida por outro íon aceitador. Nestes casos, os espectros de luminescência do doador apresentam buracos devido às absorções dos aceitadores. Este processo depende muito da geometria da amostras e da montagem experimental. Temos também os processos *não radiativos* de transferência de energia, aos quais demos mais ênfase em nosso

trabalho. Ocorrem entre íons doadores (íons do mesmo tipo) e/ou doadores e aceptadores diferentes. Na figura 2.5 estão esquematizados alguns dos principais processos de transferências de energia.^[19-21]

2.6.2- Modelo de Förster-Dexter – Transferência de Energia Ressonante

Os princípios envolvidos na transferência de energia foram estudados em 1948 por *T. Forster*^[15], que desenvolveu a teoria considerando apenas interação do tipo dipolar elétrica (dipolo-dipolo) entre os íons. Em 1953 *D. L. Dexter*^[16], ampliou esta teoria para interações multipolares, dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, baseada nas interações eletrostáticas entre impurezas (doador e aceptador). Este modelo é muitas vezes citado como modelo de Förster-Dexter, amplamente utilizado na determinação da taxa de transferência de energia ressonante entre íons. A teoria faz uma consideração, que permite o cálculo das propriedades do material estudado, considera que as concentrações de íons doadores (*D*) e aceptadores (*A*) são pequenas, de tal forma que não haja superposição das funções de onda e nem formação de agregados (Clusters)^[16] e conseqüentemente não há como ocorrer a troca de elétrons.

Figura 2.6: Localização relativa das distancias entre os núcleos e núcleo-elétron dos doadores e aceptadores de energia.

O processo de transferência surge por meio de um fraco acoplamento eletromagnético entre os elétrons dos íons doadores (*D*) e os aceptadores (*A*) separados por uma distância *R*, suficiente para que não haja superposição das funções de onda; estes íons sofrem somente

mudanças em seus estados de excitação, e não em seus estados de ionização. Os processos de transferência de energia podem ser ressonantes ou não.^[20] Na figura 2.6, ilustramos este modelo de interação entre doador e aceitador.

Sendo r_D e r_A as posições dos elétrons dos íons D e A em relação aos seus núcleos. As funções de onda para estados inicial ψ_i e final ψ_f dos elétrons do sistema (formado pelos dois íons), no processo de transferência de energia, poderão ser escritas como o produto de funções de onda, ϕ_D e ϕ_A , associadas a cada impureza, como mostrado a seguir:

$$\psi_i(r_D, r_A; R_D, R_A) = \phi_D^*(r_D, R_D) \phi_A(r_A, R_A) \text{ e}$$

$$\psi_f(r_D, r_A; R_D, R_A) = \phi_D(r_D, R_D) \phi_A^*(r_A, R_A)$$

onde: ϕ_D e ϕ_D^* correspondem às funções de onda dos estados fundamental e excitado do doador e ϕ_A e ϕ_A^* as correspondentes funções de onda do aceitador, tendo energias E_D , E_D^* e E_A , E_A^* respectivamente.

Pela mecânica quântica sabemos que a taxa de transferência de energia por unidade de tempo, de um particular doador D , para um particular aceitador A entre estados ψ_i e ψ_f é dada pela regra de ouro de Fermi, em termos do elemento de matriz da interação eletromagnética, H_{DA}^{int} , como:

$$W_{DA}^{dd} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | H_{DA}^{\text{int}} | \psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) \quad (2.25)$$

onde: o sobrescrito **dd** indica interação dipolo-dipolo, o subscrito **DA** indica transferência doador-aceitador, quando o íon doador e aceitador são da mesma espécie se tem-se **DD**, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , $\rho(E_f)$ é a densidade de estados finais. Devido ao fato do H_{DA}^{int} ser pequeno a densidade de estados finais pode ser considerada um produto $\rho(E_f) = \rho_D(E_D) \rho_A(E_A^*)$ e

as energias dos estados inicial e final são: $E_i = E_A + E_D^*$ e $E_f = E_A^* + E_D$. A energia de transição, para o doador, é $\Delta E = E_D^* - E_D$, e a função delta na equação (2.25) implica que $E_f = E_i$; ou seja, $E_A^* - E_A = \Delta E$.

Para se considerar a não homogeneidade do meio, responsável pelo alargamento das bandas de absorção e emissão, as $W_A(E_A)$ e $W_D^*(E_D^*)$, serão funções de distribuição de probabilidade normalizadas, ou seja:

$$\int W_D^*(E_D^*) dE_D^* = \int W_A(E_A) dE_A = 1, \text{ Então a taxa de transferência é dada por:}$$

$$P = \int dE_D^* dE_A dE_D dE_A^* P_{fi} W_D^*(E_D^*) W_A(E_A) \quad (2.26)$$

Substituindo a expressão 2.26 na equação 2.25 tem-se:

$$W_{(DA)ou(DD)}^{dd} = \frac{2\pi}{\hbar} \int d\Delta E dE_D^* dE_A \left| \left\langle \psi_f, E_A + \Delta E, E_D^* - \Delta E \right| H_{DA}^{\text{int}} \left| \psi_i, E_A, E_D^* \right\rangle \right|^2 \quad (2.27)$$

O Hamiltoniano de interação H_{DA}^{int} , é dado pela soma de todas as interações Coulombianas entre as distribuições de cargas entre doador e aceitador:

$$H_{DA}^{\text{int}} = \frac{e^2}{\epsilon} \left[\frac{1}{|R + r_A + r_D|} - \frac{1}{|R + r_A|} - \frac{1}{|R + r_D|} + \frac{1}{|R|} \right] \quad (2.28)$$

onde, ϵ é a constante dielétrica. A interação Coulombiana entre os dois núcleos e entre núcleo-elétrons resulta em elementos de matrizes nulos devido à ortogonalidade das funções de onda. Assim os três últimos termos da equação (2.28) não contribuem para a taxa de TE. Expandindo-se o primeiro termo da equação em série de Taylor em torno de $\mathbf{R}$, obtemos:

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\epsilon R^3} [r_A \cdot r_D - 3(r_D \cdot R)(r_A \cdot R)] \quad (2.29)$$

Substituindo o resultado da equação (2.29) na equação (2.27) tem-se:

$$W_{DA}^{dd} = \frac{4\pi e^4}{3\hbar \epsilon^2 R^6} \int d\Delta E \left\{ \int dE_A \left[\left| \langle E_A + \Delta E | r_A | E_A \rangle \right|^2 \rho(E_A + \Delta E) \cdot W_A(E_A) \right] \cdot \right. \\ \left. \int dE_D^* \left[\left| \langle E_D^* - \Delta E | r_D | E_D^* \rangle \right|^2 \rho(E_D^* - \Delta E) \cdot W_{D^*}(E_D^*) \right] \right\} \quad (2.30)$$

O primeiro fator dentro do colchete da equação 2.30 corresponde à absorção de um fóton com energia ΔE pelo aceitador (transferência não radiativa); e o segundo fator, à emissão de um fóton de energia ΔE pelo doador.

A definição das funções de forma de linha, f_D e f_A , para a emissão e absorção é dada por:

$$f_D(\Delta E) = \tau_D \int dE_D W_D(E_D) P_D(\Delta E) \quad (2.31)$$

$$e \ f_A(\Delta E) = Q_A^{abs-1} \int dE_A W_A(E_A) P_A(\Delta E) \quad (2.32)$$

sendo: P_D e P_A as probabilidades de emissão e absorção de um fóton de energia ΔE pelo doador e aceitador, respectivamente, τ_D é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador e Q_A^{abs} é a área da seção eficaz de choque absorção do aceitador. Substituindo as expressões (2.31) e (2.32) em (2.30) obtém-se:

$$W_{(DA)ou(DD)}^{dd} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A^{abs}}{4\pi n^4 R^6 \tau_D} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^4} d\Delta E \quad (2.33)$$

em que n é o índice de refração do meio, R é a distância média entre os íons doador e aceitador ($R = (3/4\pi N)^{1/3}$, onde N concentração de íons dopantes).

Esta equação permite calcular a probabilidade de transferência de energia ressonante entre íons dopantes e impurezas, em termos da superposição ($\int f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)$) dos espectros de emissão e absorção, como ilustrado na figura 2.7, para o íon Yb^{3+} no vidro metafosfato estudado neste trabalho.

Figura 2.7: Espectros das seções de choque emissão e absorção do íon Yb^{3+} , com detalhe indicando a superposição dos mesmos.

A equação (2.33) pode ser reescrita usando a área da seção de choque de emissão do doador (Q_D^{emis}), onde teremos:

$$W_{(DA)ou(DD)}^{dd} = \frac{3\hbar c^2 Q_A^{abs} Q_D^{emis}}{4\pi^3 n^2 R^6} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^2} d\Delta E \quad (2.34)$$

A partir da equação (2.33) ou (2.34), dois parâmetros microscópicos também chamados de microparâmetros de transferência de energia podem ser calculados: $C_{DA\ ou\ (DD)}$ que é a constante de transferência de energia e R_c o raio crítico de interação, definidos como:

$$C_{(DA)ou(DD)} = W_{(DA)ou(DD)} \cdot R^6 \quad (2.35)$$

e

$$R_c = (C_{(DA)ou(DD)} \cdot \tau_D)^{1/6} \quad (2.36)$$

O raio crítico é a distância mínima onde a probabilidade de transferência é igual a taxa de decaimento radiativo do doador (τ_{rad})⁻¹ e $C_{(DA)ou(DD)}$ caracterizam a interação por dipolo elétrico

entre um íon doador e um íon aceitador. Esses microparâmetros serão usados para avaliar os processos de transferência de energia envolvidos entre os dois íons (Yb^{3+} e Tm^{3+}) no sistema vítreo estudado.

A integral na equação (2.34), refere-se a superposição espectral entre as formas de linha da absorção do aceitador e emissão do doador, a taxa de transferência de energia entre D e A é proporcional à superposição da $f_D(\Delta E)$ de emissão do doador e da $f_A(\Delta E)$ absorção do aceitador. A forma de linha da absorção é obtida, a partir do espectro de absorção $\alpha(\lambda)$, dividido pela concentração total de íons N_T , ($\sigma_{Abs} = \alpha(\lambda)/N$). Já a seção de choque de emissão é obtida usando o Método de Mcumber ^[13-14].

Com os equipamentos usados nas medidas, as unidades correspondentes para os espectros de emissão normalmente apresentam unidades, que não são, necessariamente, unidades de seção de choque. É necessário, portanto converter estes espectros e obtê-los expressos em unidade de seção de choque (cm^2). O Método de Mcumber, relaciona seção de choque de absorção (σ_{abs}) com a, de emissão (σ_{em}). Por este método, a seção de choque de emissão, para uma determinada transição eletrônica, pode ser obtida através da seguinte expressão:

$$\sigma_{em} = \sigma_{abs} \frac{Z_e}{Z_f} \exp\left[\frac{(E_{if} - h\nu)}{kT}\right] \quad (2.37)$$

onde E_{if} é a energia media entre os picos de emissão e absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, k é a constante de Boltzmann e Z_e/Z_f é a razão entre as funções de partição dos estados excitado (e) e fundamental (f), expressa por:

$$\frac{Z_e}{Z_f} = \frac{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{ej}/kT)}{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{fj}/kT)} \quad (2.38)$$

sendo: E_{ej} e E_{ff} as separações entre os níveis Stark dos estados excitado e fundamental, respectivamente, n é a degenerescência do estado em questão.

Também pode se calcular a seção de choque da emissão através da expressão de Lundenburg- Fuchtbauer^[14], que relaciona a σ_{em} , com o tempo de vida do nível emissor (τ_{rad}) multiplicado pela razão de ramificação (β) para uma determinada transição:

$$\beta \frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{1}{\gamma} \int \nu^2 \gamma \sigma_{em}(\nu) d\nu \quad (2.39)$$

onde: $\gamma \sigma_{em}$ refere-se ao espectro de emissão obtido por meio da montagem experimental, γ é uma constante, que atua como ajuste de intensidade do espectro calibrando-o; n índice de refração, c velocidade da luz e ν frequência do fóton em s^{-1} (Hz). Pelo uso da expressão é possível calcular-se o valor de γ e assim ao se dividir o espectro original, $\gamma \sigma_{em}$, obtém-se a seção de choque de emissão (σ_{em}) em cm^2 . O método de McCumber e Lundenburg-Fuchtbauer, são equivalente e se complementam.

2.6.3- Modelo de Dexter - Miyakawa - Transferência Energia Não –Ressonante

As definições anteriores servem somente para casos onde há superposição entre os espectros de emissão e absorção. Entretanto mesmo que não ocorra superposição entre os espectros é possível existir os processos de transferência de energia, através do aniquilamento, ou criação de fônons. Assim sendo, nas condições não ressonantes, para os chamados processos *Stokes*, onde os fônons são absorvidos pela rede, (o que gera calor na mesma) e processos *Anti-Stokes*, onde energia da rede é absorvida, para completar o processo (figura 2.8).

Figura 2.8: Representação para os processos de transferência de energia:
(A) Stokes (criação de Fônons) e (B) Anti-Stokes (aniquilação de fônons).

Em 1970 Miyakawa e Dexter (MD)^[18] desenvolveram um formalismo para calcularem-se os micro-parâmetros de transferência de energia não ressonante. Porém algumas dificuldades para o cálculo foram encontradas, por exemplo: o uso de bandas laterais de fônons nas formas de linhas de emissão e absorção, linhas estas que geralmente são fracas, menos intensa que a banda de zero fônon, principalmente na região do infravermelho onde ocorrem os processos de transferência de energia.^[21] Devido a estes problemas, este modelo MD foi modificado em 1997 por L. V. G. Tarelho et al.^[22], onde os cálculos da integral de superposição podem ser realizados utilizando as formas de linha de zero fônon para emissão do doador transladadas em energia $N_f \hbar \omega_f$, onde N_f é o número de fônons da matriz. Para o caso de processos de transferência de energia, Stokes e Anti-Stokes foram obtidas as seguintes expressões por Tarelho et al.:

A probabilidade de transferência de energia para um processo Stokes é:

$$W_{DA}^{dd(Stokes)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| H_{int}^{DA} \right|^2 \sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^+ P_{(k)}^- P_{(k)}^+ \times \sum_{N_f=0}^{\infty} \int \sigma_D^{em}(\lambda_{N_f}^+) \sigma_A^{abs}(\lambda) d\lambda \quad (2.40)$$

e para o caso envolvendo processos Anti-Stokes temos:

$$W_{DA}^{dd(Anti-Stokes)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| H_{int}^{DA} \right|^2 \sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^- P_{(k)}^+ P_{(k)}^- \times \sum_{N_f=0}^{\infty} \int \sigma_D^{em}(\lambda_{N_f}^-) \sigma_A^{abs}(\lambda) d\lambda \quad (2.41)$$

onde k é o numero de fônons aniquilados pelo aceitador, $N_f - k$ é o numero de fônons criados pelo doador, $\int \sigma_D^{em}(\lambda_{N_f}^-) \sigma_A^{abs}(\lambda) d\lambda$ é integral de superposição obtida transladando a curva de emissão do doador por N_f e $P_{(N_f-k)}^+$, $P_{(N_f)}^-$ são fatores de criação e aniquilação de fônons, dados por:

$$P_{N_f-k}^+ \cong \left[e^{-(2\bar{n}+1) \cdot S_0} \right] \cdot \frac{S_0^{(N_f-k)}}{(N_f-k)!} (\bar{n}+1)^{N_f-k} \quad (2.42)$$

$$e \quad P_{N_f-k}^- \cong \left[e^{-2\bar{n} \cdot S_0} \right] \cdot \frac{S_0^k}{k!} (\bar{n})^k \quad (2.43)$$

onde, $S_0 = \Delta E / 2\hbar\omega_f$ é o fator de Huang-Rhys (ΔE é a separação entre emissão e absorção para

os níveis de aceitador (doador) e $\bar{n} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_f}{KT}\right) - 1 \right]^{-1}$ é o numero de ocupação médio de fônons.

Para o íon aceitador tem-se que:

$$P_k^- \cong e^{-2\bar{n}S_0} \quad e \quad P_k^- \cong e^{-(2\bar{n}+1)S_0} \quad (2.44)$$

2.7- Conversão Ascendente de Energia (“Upconversion”)

O processo de conversão ascendente de energia (upconversion) em íons terras-raras, é um fenômeno que ocorre quando, um íon absorve um fóton de energia menor (comprimento de onda maior) que a, do fóton emitido em sua luminescência (comprimento de onda menor). Tal fenômeno é importante pois, pode se converter luz infravermelha em luz visível e luz visível em UV. Este processo tem sido usado no desenvolvimento de detectores de fótons na região IV, sensores de temperatura, displays 3D, laser na região do azul e UV, dispositivos

compactos e mais acessíveis economicamente.^[23,24] Há uma dificuldade em se obter emissões por bombeando direto no íon Tm^{3+} . Os lasers disponíveis que operam nesta região (Vis e UV) são geralmente caros, não sendo economicamente viáveis, sem contar a radiação UV, degrada o material. Sendo assim o estudo deste processo em nosso trabalho é importante. A conversão ascendente pode ocorrer através de vários mecanismos: absorção do estado excitado (AEE), transferência de energia (TE), sensibilização cooperativa (SC) e emissão cooperativa; dependendo da matriz, os processos ocorrem simultaneamente ou separados, é o caso da matriz estudada, que apresenta os mecanismos AEE e TE, (figura 2.9 (A) e (B)) a contribuição de cada mecanismo dependerá do comprimento de onda do bombeio, intensidade do laser, energia de fóton de sistema etc.^[24]

Figura 2.9: (A) Esquema simplificado do processo de conversão ascendente através de absorção de dois fótons (AEE), (B) Esquema simplificado do mecanismo de transferência de energia (TE) entre dois íons, seguido do processo de conversão ascendente.

No mecanismo *AEE*, (ver Fig.2.9(A)) um íon no estado fundamental (E_0) é excitado para um estado metaestável (tempo de vida longo) intermediário de maior energia (E_1), pela absorção de um fóton de energia $h\nu_1$. A partir do estado intermediário, um fóton de energia $h\nu_2$, pode ser absorvido, levando o sistema para um estado de maior energia (E_2). Já no mecanismo de *TE*, tem-se à transferência de energia entre dois ou mais íons, que se encontram num estado intermediário, resultando na transição para estado de maior energia (ver Fig.2.9 (B)).

Figura 2.10: Esquema simplificado do processo de conversão ascendente por meio de:
(A) sensibilização cooperativa (SC) e (B) emissão cooperativa (EC).

A sensibilização cooperativa *SC* ocorre quando dois íons no estado excitado transferem energia para um terceiro íon aceitador, o qual será excitado e terá a soma da energia dos íons doadores (Fig.2.10 (A)). A emissão cooperativa *EC* ocorre quando dois íons no estado excitado decaem simultaneamente para o estado fundamental, gerando um fóton com o dobro de energia da transição (Fig.2.10(B)).^[23-24]

2.8-Referências Bibliográficas:

- ^[1] R.P. Bauman, *Absorption Spectroscopy*. (1962). New York. Editora John Wiley & Sons.
- ^[2] D. A. Skoog, “Principles of instrumental analysis”. (1992). New York. Editora Saunders College.
- ^[3] B.R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750. (1962).
- ^[4] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511. (1962).
- ^[5] E. Pecoraro, “Estudo Espectroscópico de Vidros à base de Aluminato de Cálcio dopados com Nd^{+3} e vidros à base de fluoreto de chumbo dopados com Pr^{+3} e $\text{Pr}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$ ”. (1999). Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos IFSC-USP.
- ^[6] W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49**, 4424. (1968).
- ^[7] W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49**, 4412. (1968).

- [8] N. Spector, R. Reisfeld and L. Bohem. “*Chemical physics letters*” **49**. 49 (1997).
- [9] H. Takebe, K. Morinaga and T Izumitani. . “*Non-Crystalline Sol.*” **178**. 58. 9 (1994).
- [10] C.P. POOLE. “*Eletron Spin Resonance. A comprehensive treatise on experimental techniques.*” Ed.2 pag. (1980).
- [11] D. E. McCumber, “*Phys. Rev.*” **134**. 2A, 954, (1964).
- [12] D. E. McCumber, “*Phys. Rev.*” **136**. 4A, 954, (1964).
- [13] W. J. Minisclaco and R. S. Quimby, *optics Letters*, **16**, 4 (1991).
- [14] F. Batalioto “*Caracterização espectroscópica de vidros fluorindogalato dopados com Nd^{3+} e com Nd^{3+} e Yb^{3+}* ”. Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos, (2000).
- [15] T. Förster . *Ann. Phys.*, **2**, 55-75. (1948).
- [16] D. L. Dexter, *The J. Chem. Phys.* **21**, 836. (1953).
- [17] T. Miyakawa, D. L. Dexter, *Phys. Rev. B.* **1**, 2961. (1970).
- [18] B. Di Bartolo, *Energy Transfer Processes in condensed Matter*. Nato ASI series. Serie B, Physics, V.114 Ed Plenum. (1984).
- [19] S. L. Oliveira “*Investigação espectroscópica de sistemas vítreos dopados com Tm^{3+} Ho^{3+} e Nd^{3+}* ”. Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos, (2004).
- [20] A. S. S. Camargo “*Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para laser de Nd^{3+} e Tm^{3+}* ”. Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos, (2003).
- [21] C. J. Jacinto. “*Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*”. Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos, (2006).
- [21] L. V. G. Tarelho, L. Gomes, e I. M. Ranieri. “*Phys. Review B*”. **56**. 14 344. (1997).
- [23] F. E. Auzel, “*Proceedings of the IEEE*”. **61**, 6, 758. (1973).
- [24] M. F. Joubert “*Opt. Mat.*” **11**, 181. (1999).

CAPÍTULO III

3. Parte Experimental

Neste capítulo serão descritos os procedimentos, para a preparação das matrizes vítreas de sódio aluminofosfato co-dopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} , as técnicas e montagens experimentais usadas na caracterização espectroscópica das mesmas, tais como: absorção no visível e infravermelho próximo, transmissão no infravermelho distante, luminescência no visível e infravermelho, conversão ascendente de energia e medidas de tempos de vida.

3.1- Preparação das Amostras

As amostras estudadas neste trabalho foram produzidas no laboratório de laser e aplicações (LLA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), pelo técnico João Fernando Possato. Foram preparados dois conjuntos de amostras de vidro sódio aluminofosfato com composição nominal: $(57-x)\% (\text{NaPO}_3)_3 + (38-y)\% \text{Al}(\text{PO}_3)_3 + 5\% \text{Yb}_2\text{O}_3 + (x+y)\% \text{Tm}_2\text{O}_3$, onde $(x + y)$ é igual a 0.1%, 0.5%, 1.0%, 1.5% e 2.0%, em condições atmosféricas de ambiente (A) e nitrogênio (N_2); para avaliarmos a influência do radical $\text{OH}^\cdot$ nas propriedades espectroscópicas, pois, sendo esta matriz vítrea higroscópica, incorpora tais radicais durante o processo de fusão. Buscamos diminuir a quantidade de $\text{OH}^\cdot$ presente. Para preparação do conjunto em atmosfera ambiente, os componentes foram pesados e fundidos no forno EDG

modelo 1800 EDGCON 1P a 1100°C por 30 minutos, em seguida foram vertidos em um molde de latão previamente aquecido à temperatura de 250°C. Para a preparação do conjunto de amostras em atmosfera de nitrogênio, utilizou-se o mesmo forno porém, este foi colocado no interior de uma câmara vedada, onde foi feito vácuo e injetado nitrogênio, antes de fundir o material a 1100°C, realizou-se o processo de secagem, durante dois dias, dos componentes já pesados a uma temperatura de 350°C, de modo que água presente na mistura evapora. Em seguida foram fundidos os componentes a 1100°C por 30 minutos e por fim vertido em molde de latão como citado anteriormente. Para reduzir as tensões residuais, ambos os conjuntos dos vidros sofreram um tratamento térmico a uma temperatura 350°C durante 6 horas e resfriamento lento até a temperatura ambiente. As amostras foram cortadas e polidas.

3.2 -Técnicas Ópticas

3.2.1-Transmissão no Infravermelho

Os espectros de transmissão no infravermelho distante foram obtidos no espectrômetro *Magna FT-IR Nicolet* modelo 850 no intervalo de 2.5 μm a 5.5 μm , a temperatura ambiente. Na figura 3.1 temos esquema óptico deste espectrômetro.

Figura 3.1- Esquema do espectrômetro *Magna FT-IR Nicolet* modelo 850.^[2]

No espectrômetro Nicolet duas fontes são responsáveis pela excitação das amostras: fonte (**F₁**) Ever-Glo que emite na região desde infravermelho médio até o infravermelho distante, e a lâmpada de tungstênio-halogênio (**F₂**) que emite no infravermelho próximo e visível. O espelho (**E₁**) entre as fontes faz a seleção de qual será utilizada. Se o espelho **E₁** está fora o caminho do feixe a fonte **F₁** é selecionada sendo refletido o feixe de luz pelo espelho **E₂** até uma abertura (**F**), que tem um diâmetro variável (íris), chegando ao espelho **E₃**, onde é refletido até o separador de feixes de KBr ou quartzo (**S**). Uma parte do feixe separado chega até o espelho móvel do braço do interferômetro Vectra-Plus (**I**), e a outra parte do feixe é refletida até o espelho fixo (**E₃**). Esses feixes se recombinam formando um padrão de interferência construtiva e destrutiva.

Por fim este feixe que sai do interferômetro é refletido pelo espelho **E₄** sobre a amostra (**A**), e em seguida é refletido pelo espelho **E₅** até o detector (**D**). O sinal coletado é um padrão de interferência que é convertido no espectro de transmissão através do cálculo da transformada de Fourier por um programa de computador.

3.2.2-Absorção Óptica no Ultravioleta (UV) –Visível (Vis) -Infravermelho Próximo (NIR)

Neste trabalho os espectros de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, foram obtidos a temperatura ambiente utilizando-se um espectrofotômetro comercial LAMBDA 900 UV/VIS/NIR, no intervalo de 350 a 2100nm.

Figura 3.2- Esquema do espectrômetro *Lambda 900 UV/VIS/NIR*.

No esquema do espectrofotômetro mostrado na figura 3.2 duas lâmpadas são utilizadas como as fontes para irradiação das amostras, L_1 é a lâmpada de halogênio que emite no infravermelho próximo e visível e a L_2 lâmpada de deutério a qual emite no ultravioleta, o espelho E_1 seleciona uma das fontes. Em seguida o feixe de luz é refletido por E_2 e E_3 passando por um dos filtros do conjunto de filtros, com o intuito de eliminar possíveis harmônicos das frequências gerados pelas grades de difração G_1 e G_2 . Em seguida é refletido por E_4 e E_5 passando pelos dois monocromadores I e II, chegando aos espelhos E_7 e E_8 , sendo dirigido ao chopper que ora reflete a luz, excitando a amostra (A), e ora transmite o feixe, gerando a referência (R). Ambos os feixes chegam ao detector que pode ser uma fotomultiplicadora para

região do ultravioleta e visível ou então o detector de sulfeto de chumbo para região do infravermelho próximo de 800 a 3000nm. Após a comparação entre os feixes vindos da amostra e da referência, os dados são transferidos para o sistema de aquisição de dados no computador. Obtemos assim um espectro onde temos transmitância ou absorbância em função do comprimento de onda.^[3]

3.2.3-Luminescência no Visível

Os espectros de emissão na região do visível foram obtidos, na região entre 460 a 900nm com bombeio em 457nm. Bombeando-se em 355nm obtivemos espectros entre 420 e 700nm. Em ambos os casos, a temperatura ambiente. Na figura 3.3 esta esquematizada a montagem experimental utilizada. Usamos um laser de Argônio para o bombeio em 457 ou 355 nm, o feixe de luz foi focalizado pela lente L_1 sobre a amostra. Em seguida através lentes L_2 e L_3 a luz emitida pela amostra direcionada até chopper e é focalizam a na fenda de entrada do monocromador Thermo Jarrel Ash Corporation $f= 25\text{cm}$; em seguida o sinal passa pela saída do monocromador sendo coletado pela fotomultiplicadora modelo RCA 31034 que detecta emissões na região do VIS e UV, responsável por converter o sinal luminoso em sinal eletrônico, o sinal coletado é transferido pelo amplificador-Lock-in e por fim para sistema aquisição do computador, onde obtemos os espectros de emissão.

Figura 3.3: Esquema da montagem utilizada nas medidas de luminescência Vis e UV.

3.2.4-Luminescência IR e Conversão Ascendente de Energia no Íon Tm^{3+}

Os espectros de emissão na região do IR, entre 1600 e 2100nm, foram obtidos a partir da montagem experimental esquematizada na figura 3.4, a temperatura ambiente. Para o bombeio usamos um laser de diodo em 980nm Spectra Physics Model 166 Lexel Beta I, o feixe de luz foi focalizado pela lente L_1 sobre a amostra. Em seguida através lentes L_2 e L_3 a luz emitida pela amostra é direcionada até o chopper, sendo focalizada na fenda de entrada do monocromador Thermo Jarrel Ash Corporation $f= 25cm$; em seguida o feixe de saída do monocromador, passa por um filtro de germânio, utilizado para bloquear o comprimento de onda de bombeio (laser). Em seguida o sinal é coletado por um detector de InAs EG&G model J12D (refrigerado com nitrogênio líquido, o qual detecta comprimentos de onda na região do infravermelho), responsável por converter o sinal luminoso em sinal eletrônico, o sinal coletado é transferido para sistema aquisição do computador.

Para as medidas de conversão ascendente de energia (“upconversion”), usamos a mesma montagem, porém retiramos o filtro de germânio, pois este bloqueia as emissões na região do visível e ultravioleta, regiões estas onde serão detectadas as emissões, assim como mudamos o detector de InAs por uma fotomultiplicadora modelo RCA 31034 a qual opera na região do visível e ultravioleta. Os espectros de conversão ascendente de energia foram obtidos a temperatura ambiente na região espectral entre 400 a 770nm.

Figura 3.4: esquema da montagem usada nas medidas de luminescência IR e Upconversion.

3.2.5-Intensidade de Emissão em Função da Potência de Bombeio

De posse dos espectros de emissão por meio de conversão ascendente de energia, obtivemos as emissões localizadas na região do visível em 470nm e 650nm. Com o uso da mesma montagem experimental da figura 3.4, porém removendo o computador e acoplando ao lock-in um medidor de tensão, avaliamos a influência da potência de bombeio na intensidade das emissões. Fixamos o monocromador nestas emissões e variamos a corrente de alimentação do laser de bombeio, conseqüentemente, a potência de seu feixe; com um medidor de tensão monitoramos a intensidade das emissões. Ao graficamos intensidade das emissões em função da potência de bombeio, foi possível avaliar-se o número de fótons absorvidos no processo de conversão ascendente de energia.

3.2.6-Tempo de Vida

As medidas de tempos de vida das emissões do íon Tm^{3+} na região visível, foram obtidas excitando-se as amostras com um laser de Nd:YAG pulsado Surelite/Continuum 355/266 acoplado a um oscilador paramétrico óptico (OPO) Surelite/Continuum. As transições medidas foram: $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (800nm), $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (660nm), $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (450nm), $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (660nm) e, no infravermelho, $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (1810nm); assim como a emissão do íon Yb^{3+} , no infravermelho $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (1010nm).

Um OPO é formado por um cristal não-linear disposto no interior de uma cavidade ótica. Quando um laser potente bombeia o sistema, a não linearidade do cristal acopla o campo do feixe de bombeio a dois novos campos, sinal e complementar, dando origem, a dois feixes coerentes. ^[4]

Figura 3.5: Esquema da montagem utilizada nas medidas de tempos de vida dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+} .

Os pulsos de luz do terceiro harmônico do laser Nd:YAG, são de aproximadamente 5ns ($\lambda=355\text{nm}$), e bombeia um cristal BBO do oscilador paramétrico óptico, o qual permite sintonizar continuamente comprimentos de onda desde 410 até 2600nm. O feixe de luz originado no OPO é colimado pela lente L_1 e em seguida refletido por E_1 e E_2 chegando até a lente L_2 que focaliza o feixe de luz na amostra. A luz emitida pela amostra é colimada pela lente L_3 e posteriormente focalizada pela lente L_4 na fenda de entrada do monocromador Thermo Jarrel Ash modelo 82947. O sinal na saída do monocromador foi coletado por uma fotomultiplicadora (RCA 31034) com um pré-amplificador. O osciloscópio Tektronix, TDS 380, 400MHz (apresenta um tempo de resposta da ordem de ns, isto é importante para medidas de tempos curtos como as realizadas), conectado ao sinal de referência e a fotomultiplicadora, faz a aquisição dos dados, permitindo ter-se a visualização do decaimento temporal da luminescência.

3.2.7- Excitação com Lâmpada

Esta medida foi realizada visando, extrair parâmetros da estrutura a qual o íon está submetido, tais como: força de acoplamento elétron-fônon. A medida consiste em monitorar uma determinada emissão durante uma variação no comprimento de onda de excitação. Para que esta variação seja de maneira continua é necessário uma fonte de radiação que emita em uma larga

região espectral. Para esta medida foi utilizado um espectrômetro Cary 14, o qual sofreu algumas modificações como: no compartilhamento onde ficava alojado o prisma colocou-se a fonte de radiação, uma lâmpada de filamento de 250W Osram modelo HLX 64655; a grade de difração (600 linhas por milímetro) passou a ser girada por um motor de passo, que é controlado por um microprocessador alojado no interior do computador. O microprocessador, é gerenciado pelo microcomputador e comunica-se com este via porta serial.^[1]

Figura 3.6: Montagem experimental para medidas de excitação por lâmpada .

Na figura 3.6 temos o esquema da montagem utilizada, já com as devidas modificações. O feixe de luz uniforme originado pela lâmpada **Lamp.** é refletido pelo espelho **E₁** sobre a fenda de entrada **F₁** do monocromador, em seguida é focalizado pelo espelho côncavo **E₂** até a grade de difração **GD**, responsável pela dispersão da luz colimada até o espelho **E₃**, de modo que na fenda de saída **F₂**, temos a luz focalizada por **E₃**. Esta luz monocromática é focalizada pela lente **L₁** sobre a amostra (**A**). A luz emitida pela amostra é modulada pelo chopper (**CH**). A luz emitida pela lâmpada é filtrada chegando na fotomultiplicadora (**FM**), apenas a luz emitida pela amostra. Em nossas medidas (na detecção) foi usado um filtro, o qual deixa passar apenas comprimentos de onda maiores do que 800 nm. O sinal luminoso que chega na **FM** é convertido em sinal

elétrico, e este é amplificado pelo lock-in e por fim é enviado ao sistema de aquisição de dados do microcomputador. As medidas realizadas foram feitas variando o comprimento de onda de excitação de 850 a 1080nm, e monitorando a emissão em 980nm.

3.2.8- Dispersão de Energia de Raio-X (EDX)

Outra técnica utilizada para caracterização das amostras foi a espectrometria por dispersão de energia de raio-X (EDX), onde verificamos as composições reais das matrizes vítreas estudada

Na técnica de EDX, são utilizados um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Stereoscan 440 (Leica/Cambridge) e um detector de raio-X de silício dopado com lítio. Um feixe de elétrons com 20KeV de energia e corrente elétrica de 0,74 μA é lançado sobre as amostras, que emitem fótons de raio-X característicos, os quais são detectados pelo detector de silício. Os pulsos assim gerados são analisados e comparados com seus padrões de referencia, os quais foram pré estabelecidos para maioria dos elementos da tabela periódica. Os elementos com número atômico baixo são difíceis de detectar por EDX, a detecção dos elementos abaixo de um número atômico de 11 (Na), é impossibilitada.

3.3- Referências Bibliográficas

[1] D. L. Rocco. “Estudo Espectroscópico dos Vidros sodio aluminiofosfatos: matrizes não dopadas e dopadas Eu^{+3} e Nd^{+3} . (2002). Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos IFSC-USP

[2] System 850 user's guide, Madison, Nicolet, 1995.

[3] Lambda 900 Manual. Norwalk, Perkin Elmer, 1996.

[4] N996-0210 Surelite OPO (Continuum).

CAPÍTULO IV

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização espectroscópica das matrizes vítreas de sódio aluminofostatos co-dopadas com íons Yb^{3+} e Tm^{3+} . Nesta análise foram feitas medidas de: transmissão no infravermelho, absorção no ultravioleta, visível e infravermelho próximo, luminescência no infravermelho e visível, conversão ascendente de energia, medidas tempos de vida de estados excitados, entre outras. Alguns modelos teóricos foram utilizados para os cálculos de alguns parâmetros e propriedades importantes, os quais caracterizam o sistema.

4.1-Transmissão no Infravermelho

As medidas de transmissão no infravermelho foram feitas utilizando-se um espectrômetro Nicolet Magna-IR System mod. 850, no intervalo de 2.5 a 5.5 μm a temperatura ambiente.

Na figura 4.1 temos o espectro de transmissão das amostras não dopadas, processadas em atmosfera de nitrogênio (linha sólida) e de ambiente (linha tracejada). Ambas amostras, com composição de 20% de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ e 80% de $(\text{NaPO}_3)_3$, têm espessura de 0.8mm.

Figura 4.1: Espectro de transmissão, dos vidros sódio aluminofosfato não dopado com íons TR, com a mesma composição, preparados sob atmosfera ambiente e de N_2 .

Comparando-se os espectros, nota-se que o espectro de transmissão obtido para a amostra preparada sob atmosfera de N_2 apresenta um aumento de 32% no intervalo de transmissão, de 2.8 μm para 3.7 μm a partir de 75% de transmissão. Esta menor transmissão da amostra não desidratada deve-se à larga banda de absorção que o grupo OH^- apresenta na região em torno de 2.8 μm . Portanto este aumento na janela de transmissão nos dá evidência de que o processo de secagem e controle da atmosfera durante a fusão dos vidros é efetivo, diminuindo a incorporação de OH^- do ambiente e conseqüentemente aumentando a janela de transmissão do material. [1]

4.2-Absorção UV - VIS - IV

Na figura 4.2(A) apresentamos os espectros de absorção dos vidros sódio aluminofosfato: $(57-x)\%(\text{NaPO}_3)_3 + (38-y)\%\text{Al}(\text{PO}_3)_3 + 5\%\text{Yb}_2\text{O}_3 + (x+y)\%\text{Tm}_2\text{O}_3$, onde $(x + y)$ é igual a 0.1%, 0.5%, 1.0%, 1.5% e 2.0%), co-dopados com 5% Yb_2O_3 ($N = 4.77 \times 10^{20}$ íons/ cm^3) e 2% Tm_2O_3 ($N = 1.9 \times 10^{20}$ íons/ cm^3 , processados em atmosfera de nitrogênio (N_2) e ambiente (A). Como todas as amostras apresentam a mesma quantidade de Yb^{3+} , de agora em diante será citada apenas a

concentração de Tm^{3+} , a qual foi variada entre 0.1 e 2.0%. Na região espectral entre 350nm e 2100nm são observadas as transições do nível fundamental $^3\text{H}_6$ para os níveis excitados do íon Tm^{3+} , bem como a transição do íon Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) em 980nm. As posições dos picos estão de acordo com os resultados observados em outros vidros fosfatos. Isto era esperado, pois, a mudança na posição dos picos, de uma matriz dopada com íons TR para outra, é pequena, devido a blindagem das camadas 4f pelas camadas externas 5s, 5d entre outras, minimizando os efeitos do campo ligante [2]. A figura 4.2 (B) representa os diagramas de níveis dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} , obtidos a partir do espectro de absorção medido.

Figura 4.2: (A) Espectro de absorção dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+} na matriz vítrea sódio aluminofosfato processadas em atmosfera ambiente e de nitrogênio. No detalhe do gráfico é apresentada a intensidade absorção da transição $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (800nm) em função da concentração de íons Tm^{3+} ; (B) Diagrama de níveis dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+} .

Podemos observar no espectro que, em torno de 700nm, inicia-se a absorção da própria matriz vítrea, sendo mais evidente em 380nm. A partir de 1700nm, na região do infravermelho, podemos observar que há uma pequena absorção para as amostras preparadas em atmosfera ambiente, devido à presença de radicais $\text{OH}^\cdot$.

A seção de choque de absorção (σ_{Abs}) do íon Yb^{3+} nesta matriz, em 980nm é $1.13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, ou seja, aproximadamente 2.3 vezes maior do que as observadas no íon Tm^{3+} , isso para os picos com maior intensidade em 790nm ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$) e 1205nm ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$) ($\sigma_{\text{Abs}} = 0.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). O detalhe na figura 4.2 (A), mostra a dependência linear da intensidade integrada da banda em 800nm ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$), em função da incorporação de íons Tm^{3+} na matriz.

Na figura 4.2 (A), observa-se ainda que a intensa banda de absorção do íon Yb^{3+} , em torno de 980nm, apresenta uma largura a meia altura de aproximadamente 90 nm, permitindo que este íon seja eficientemente excitado por lasers de diodo de baixo custo e alta potência.

4.3-Índice de Refração

Nos cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt e demais propriedades da matriz vítrea estudada, é necessário conhecermos o valor dos índices de refração das amostras. Estes foram medidos utilizando um refratômetro de Abbe. Onde obtivemos valores com uma diferença percentual menor do que 1% entre as amostras com maior concentração de Tm^{3+} e as menos concentradas. Deste modo usamos um índice refração médio (n) em nossos cálculos, igual a 1.509.

4.4-Cálculos de Judd- Ofelt

Para calcularmos, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) e as forças de oscilador de dipolo elétrico forçado, obtidas experimentalmente, para cada uma das transições observadas (ver tabela 4.1), foram utilizados os espectros de absorção das amostras com 2% Tm^{3+} , mostrados na figura 4.2 (A). A aplicação da teoria de Judd – Ofelt [3,4], conduziu aos resultados apresentados na tabela 4.1.

Transições	Energia (cm ⁻¹)	λ_{Abs} (nm)	$F_{exp.} (\times 10^{-6})$	$F_{teórico.} (\times 10^{-6})$
${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$	5814	1720	1.65	1.60
${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5^*$	8300	1205	1.38	0.96+ 0.41 [*]
${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$	12658	790	2.10	1.97
${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_{2,3}$	14598	685	1.80	1.79
${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$	20834	480	0.54	0.71
${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$	27919	358	0.93	1.02
$\Omega_2 = 3.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4 = 0.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6 = 0.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ rms=6.5%				

*Força de oscilador de dipolo magnético $F_{dm}^{calc.}$ calculada pela equação: $F_{dm}^{calc.} = F'n$. [5,6]

Tabela 4.1: Força de oscilador experimental e teórica, e parâmetros de intensidade dos vidros sódio aluminofostatos co-dopado com Tm³⁺ e Yb³⁺.

As definições e expressões utilizadas para os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt, forças de oscilador de dipolo elétrico forçado e demais parâmetros foram apresentadas na seção 2.4. Nesses cálculos todas as transições foram utilizadas. Na transição ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$, adicionamos a contribuição do mecanismo de dipolo magnético, pois, apresenta uma valor significativo, a força de oscilador de dipolo magnético, foi calculada pela expressão 2.6. O erro entre o resultado experimental para a força de oscilador e o calculado é avaliado pela seguinte expressão:

$$rms_{erro} = \sqrt{\sum (f_{exp} - f_{calc})^2 / \sum (f_{calc})^2}$$

Onde rms_{erro} é o acrônimo em inglês de raiz do erro quadrático médio (root mean square). Em nossos cálculos temos um rms_{erro} aproximadamente igual a 6.5%, valor que está dentro do esperado devido às aproximações realizadas durante os cálculos, como por exemplo nas áreas dos picos de absorção. Os elementos de matrizes reduzidos utilizados nos cálculos dos Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , são apresentados na tabela 4.2. [5,6]

${}^3\text{H}_6 \rightarrow$	$ \langle \ U^{(2)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(4)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(6)}\ \rangle ^2$
${}^3\text{F}_4$	0.5375	0.7269	0.2382
${}^3\text{H}_5$	0.1074	0.2314	0.6383
${}^3\text{H}_4$	0.2373	0.1090	0.5947
${}^3\text{F}_{2,3}$	0	0.3164	1.0992
${}^1\text{G}_4$	0.0483	0.0748	0.0125
${}^1\text{D}_2$	0	0.3156	0.0928

Tabela 4.2: Elementos de matriz reduzidos utilizados na determinação dos parâmetros Ω_λ no sistema vítreo sódio aluminofosfato.^[5,6]

De posse dos valores obtidos para Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 (ver tabela 4.1), calculamos alguns parâmetros espectroscópicos importantes tais como: as probabilidades de transição radiativas ($\mathbf{A}_{JJ'}$) entre dois estados, por dipolo elétrico ($\mathbf{A}_{DE}$) e por dipolo magnético ($\mathbf{A}_{DM}$); as razões de ramificação ($\beta_{JJ'}$), as quais informam as relações entre as intensidades das transições eletrônicas que ocorrem a partir de um mesmo nível; os tempos de vida radioativos (τ_{rad}), calculados a partir das probabilidades de transição de um dado nível emissor e as eficiências quânticas de fluorescência (η). Esta última foi obtida através da expressão $\eta = \tau_{exp} / \tau_{rad}$, onde: τ_{exp} é o tempo de vida experimental (seção 4.6), no qual estão incluídos processos radiativos e não radiativos, e τ_{rad} é o tempo de vida calculado, no qual somente processos radiativos são computados. Para realizar estes cálculos são necessários, os espectros de luminescência e os tempos de vida medidos, por isso os referidos parâmetros espectroscópicos serão apresentados posteriormente (tabela 4.6). Os elementos de matrizes reduzidos utilizados nos cálculos das probabilidades para diferentes transições, são mostrados na tabela 4.3^[7].

<i>Transições</i>	$ \langle \ U^{(2)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(4)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(6)}\ \rangle ^2$
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	0.5375	0.7269	0.2382
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$	0.1074	0.2314	0.6385
${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$	0.0909	0.1299	0.9264
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	0.2357	0.1081	0.5916
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$	0.1275	0.1311	0.2113
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$	0.0131	0.4762	0.0095
${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$	0.0	0.3164	0.8413
${}^3F_3 \rightarrow {}^3F_4$	0.0025	0.0005	0.1688
${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_5$	0.6285	0.3467	0.0
${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_4$	0.0817	0.3522	0.2844
${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$	0.0	0.0	0.2550
${}^3F_2 \rightarrow {}^3F_4$	0.3026	0.0562	0.0440
${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_5$	0.0	0.2907	0.5844
${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_4$	0.2969	0.1711	0.0763
${}^3F_2 \rightarrow {}^3F_3$	0.0036	0.0745	0.0
${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$	0.0452	0.0694	0.0122
${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$	0.0042	0.0186	0.0642
${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$	0.0704	0.0055	0.5176
${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_4$	0.1511	0.0046	0.3750
${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_3$	0.010	0.0698	0.2914
${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_2$	0.0050	0.0695	0.0413
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$	0.0	0.3131	0.0958
${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$	0.5689	0.0961	0.0215
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_5$	0.0	0.0012	0.0182
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$	0.1257	0.0124	0.2300
${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_3$	0.1638	0.0698	0.0
${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_2$	0.0642	0.3073	0.0
${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$	0.1926	0.1666	0.0006

Tabela 4.3: Elementos de matriz reduzidos para demais transições, utilizados no cálculo das propriedades radiativas do sistema vítreo sódio aluminofosfato. (Íon Tm^{3+})^[7]

4.5-Luminescência no Visível e Infravermelho

4.5.1-Luminescência Visível

A figura 4.3 (A) ilustra o diagrama parcial de níveis de energia do íon Tm^{3+} , com a representação das excitações e emissões originadas. As emissões do íon Tm^{3+} , foram medidas por

meio de excitação direta em 355nm, nível 1D_2 , e em 457nm, nível 1G_4 . A figura 4.3 (B), ilustra o processo de transferência de energia Yb-Tm, através da excitação do íon Yb^{3+} em 980nm ($^2F_{5/2}$), bem como a emissão do íon Tm^{3+} em 1810nm na região do infravermelho.

Figura 4.3: (A) Diagrama de níveis do íon Tm^{3+} indicando excitações e emissões resultantes; (B) Diagrama de níveis dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+} com bombeio no íon Yb^{3+} e emissão no infravermelho do íon Tm^{3+} .

As figuras 4.4(A) e 4.4 (B) apresentam os espectros de luminescência na região do visível. Estes espectros foram obtidos através da excitação direta nos íons de Tm^{3+} em 355nm e 457nm (figura 4.3 (A)) com laser pulsado de Nd:YAG acoplado a um oscilador paramétrico óptico (OPO), para amostras obtidas em atmosfera de N_2 e Ambiente. De acordo com o diagrama na figura 4.4 (A) com excitação diretamente no nível 1D_2 , têm-se emissões em 450 ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$), 480 ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) e 660nm ($^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, superposição). As emissões originadas dos níveis 1G_4 e $^3F_{2,3}$ são possíveis devido à população dos mesmos por decaimento multifônons do nível 1D_2 . Na figura 4.4 (A) observamos a superposição das transições a partir destes níveis, entre 620nm e 690nm, sendo que a escala de intensidade foi multiplicada, neste intervalo, por cinco para facilitar a visualização. Como os níveis 3F_2 e 3F_3 estão muito próximos separados por apenas 700cm^{-1} , eles serão citados como um único nível $^3F_{2,3}$. Comparando os

espectros, observamos que a intensidade das emissões das amostras obtidas em atmosfera de N_2 é um pouco maior do que para aquelas processadas em atmosfera ambiente. A diferença entre as intensidades não é tão grande, pois, a influência do OH^- é bem menor na região do visível do que no infravermelho. Anexado aos espectros se encontram gráficos de intensidade das emissões em função das concentrações de íons Tm^{3+} , para as amostras processadas em atmosfera de nitrogênio. Para as amostras feitas em atmosfera ambiente os espectros não mudam sensivelmente. As intensidades das três emissões aumentam com o aumento da concentração de Tm^{3+} até 1.0%. Para maiores concentrações, há uma considerável supressão da luminescência (*quenching*), devido aos processos de transferência de energia (migração), seguidos de decaimentos multifônons, tanto para íons TR^{3+} vizinhos, como para os radicais OH^- e outras impurezas.

Figura 4.4: (A) Espectro de emissão do íon Tm^{3+} , a partir da excitação em 355nm no nível 1D_2 dos íons Tm^{3+} ; (B) Espectro de emissão a partir da excitação em 457nm no nível 1G_4 dos íons Tm^{3+} . No detalhe de ambos gráficos observa-se a dependência da intensidade integrada, das emissões, em função da concentração de íons Tm^{3+} (as linhas entre os pontos são para melhor visualizar os gráficos).

Na figura 4.4 (B) temos os espectros obtidos a partir da excitação direta no nível 1G_4 em 457nm. Observamos emissões em torno de 480nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 650nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$) e

790nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_5$), a intensidade da banda em 480nm é muito maior comparada com a emissão em 650nm, pois a excitação é ressonante com o nível emissor. As intensidades das emissões em 650nm e 790nm foram multiplicadas por cinco para melhor visualização. Anexado aos espectros temos gráficos das intensidades em função da concentração de Tm^{3+} . Como anteriormente, ocorre a supressão da luminescência para concentrações a partir 1.0% de Tm^{3+} , devido aos processos de transferência de energia. Como a emissão em 650nm ($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) não é mais observada, as emissões oriundas das transições em torno de 650nm, ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$), são melhores definidas e não há o alargamento devido a superposição, observado na figura 4.4(A).

4.5.2-Luminescência no Infravermelho

Os espectros de emissão do íon Tm^{3+} em 1810nm (transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) são apresentados na figura 4.5 (A), para amostras processadas em atmosfera de nitrogênio com diferentes concentrações de Tm^{3+} . Estes espectros foram obtidos através da excitação do íon Yb^{3+} , com laser de diodo, em 980nm. Após excitação, ocorre a transferência (TE) do nível $^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} para o nível 3H_5 do íon Tm^{3+} , e por decaimentos multifônons (DM) o nível 3F_4 do íon Tm^{3+} é excitado, dando origem à emissão em 1810nm. (ver figura 4.3 (B)). Observamos um aumento progressivo na intensidade da emissão ao aumentarmos a concentração de íons Tm^{3+} . Para concentrações até 2,0% Tm^{3+} não há significativa supressão da luminescência, uma vez que não ocorre relaxação cruzada a partir deste nível.

A figura 4.6 (B) apresenta um gráfico de intensidade de emissão em função da concentração de íons Tm^{3+} , para as amostras processadas em atmosfera de N_2 e atmosfera ambiente. Podemos notar o aumento na intensidade de emissão com a concentração de Tm^{3+} para ambos os casos. As intensidades das emissões observadas para as amostras preparadas em atmosfera de N_2 é aproximadamente duas vezes maior do que aquelas oriundas de amostras

processadas em atmosfera de ambiente, devido à presença de OH^- ; ficando bem nítida a existência de perdas de energia para grupos OH^- . Portanto este aumento na intensidade e conseqüentemente na eficiência quântica da emissão na região do infravermelho, nos dá evidência de que o processo de secagem e controle da atmosfera durante a fusão é eficaz.

Figura 4.5: (A) Luminescência na região de infravermelho, transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$; (B) Curva da intensidade em função da concentração para as amostras preparadas em ar e nitrogênio.

4.6. Tempos de Vida de estados Excitados

4.6.1. Tempo de Vida da Transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$

Na figura 4.6 (A) são mostradas as curvas de decaimento temporal em escala semi-logarítmica da população do nível $^3\text{F}_4$, para as amostras processadas em atmosfera ambiente. Onde observamos uma dependência temporal exponencial, nas curvas de decaimento temporal da luminescência do referido nível, para as várias concentrações de Tm^{3+} em nossas amostras.

A figura 4.6 (B) apresenta a comparação do decaimento temporal do nível $^3\text{F}_4$ para as amostras menos concentradas ($0.1\% \text{Tm}^{3+}$), obtidas nas duas condições atmosferas (atmosfera ambiente e de nitrogênio).

Figura 4.6: (A) Curvas da decaimento temporal das intensidades de luminescência (transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (1810nm)), em função da concentrações de Tm^{3+} ; (B) Variação do tempo de vida da transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ para as amostras com mesma concentração de Tm^{3+} preparadas em atmosfera ambiente (Amb) e atmosfera de nitrogênio (N_2).

Observamos que o valor do tempo de vida do referido nível para a amostra processada em atmosfera de nitrogênio é aproximadamente 58% maior, do que aquele correspondente tempo para amostras preparadas em atmosfera ambiente; devido à alta quantidade de radicais OH^- e/ou impurezas na mesma, constituindo assim, canais de perdas de energia nesta região do infravermelho.

Concentração de Tm^{3+}	Tempo de vida (μs)	
(%)	N_2	Amb
0.1	790	500
0.5	490	370
1.0	320	300
1.5	280	230
2.0	240	190

Tabela 4.4: Tempo de vida medidos em μs, para transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ no infravermelho, para amostras feitas em atmosfera ambiente e de nitrogênio.

Na tabela 4.4 apresentamos os valores dos tempos de vida do nível 3F_4 , para as amostras com a mesma concentração de Tm^{3+} , obtidas em atmosferas de N_2 e ambiente. Notamos que há diminuição gradativa do tempo de vida, devido a maior probabilidade de migração de energia

entre os íons. Comparando os valores dos tempos de vida obtidos, temos que para as amostras processadas em atmosfera de N_2 os tempos são sempre maiores, porém a diferença percentual diminui conforme a concentração de Tm^{3+} aumenta, devido a maior probabilidade de ocorrência transferência de energia para íons vizinhos, impurezas, como OH^- , e/ou defeitos estruturais.

4.6.2. Tempos de Vida das Emissões no Visível

Medimos os tempos de vida para emissões na região do visível, observadas nos espectros mostrados nas figuras 4.4 (A) e (B), obtidos por meio da excitação direta dos níveis do Tm^{3+} . Os valores estão apresentados na tabela 4.5.

Transição	$\lambda_{exc.}$ (nm)	λ_{emi} (μm)	0.1% Tm^{3+} (μs)		0.5% Tm^{3+} (μs)		1.0% Tm^{3+} (μs)		1.5% Tm^{3+} (μs)		2.0% Tm^{3+} (μs)	
			N_2	Ar	N_2	Ar	N_2	Ar	N_2	Ar	N_2	Ar
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	680	820	13	11.4	12.4	11	11.7	10.5	11	10.2	10	9.8
$^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$	457	660	115	100	110	70	75	68	40	30	40	28
$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$	457	660	380	350	350	300	260	245	165	160	150	130
$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$	355	450	26.6	24.6	25	22.8	22	21.2	20	19.4	18.7	17.4
$^2F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $e^1G_4 \rightarrow ^3F_4$	355	660	28.5	27.7	26.6	25.6	23.2	22.7	21.6	20.9	20.1	18.5

Tabela 4.5: Tempos de vida medidos, em μs , para transições do íon Tm^{3+} na região do visível.

Analisando a dependência dos tempos de vida, com a concentração de íons Tm^{3+} , observamos que os tempos de vida são menores, para todas emissões, quanto maior é a concentração de Tm^{3+} , pois há um número maior de íons vizinhos, e portanto ocorre maior da probabilidade de transferência de energia entre os íons.

Comparando as amostras processadas em atmosfera de nitrogênio e atmosfera ambiente, verificamos que para as transições na região do visível, a diminuição dos tempos de vida é menos significativa do que para as emissões na região do infravermelho, comparando-se as amostras

com mesma concentração de Tm^{3+} . Temos uma diferença máxima de 20% para amostras com a mesma concentração (0.1% Tm^{3+}), sendo que para a região do infravermelho temos uma diferença de 58%, nos tempos medidos. Esta variação menor era esperada, pois como vimos nos espectros de emissão (figura 4.4 A e B) as intensidades das emissões são bem próximas. Os tempos de vida dos níveis $^3\text{F}_{2,3}$, $^1\text{G}_4$ e $^1\text{D}_2$, também decrescem devido ao decaimento multifônons, para rede e níveis inferiores e favorecem a relaxação cruzada em altas concentrações de Tm^{3+} .

A partir da excitação em 457nm (figura 4.4 (B)) são observadas duas emissões simultaneamente em 660nm ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$). O ajuste experimental da curva de decaimento desta luminescência é feito simultaneamente usando-se duas exponenciais, obtendo-se assim dois tempos de vida (curto e longo). O tempo de vida do nível $^1\text{G}_4$ é maior do que o apresentado pelo nível $^3\text{F}_{2,3}$. Este fato pode ser verificado pela observação na tabela 4.6, onde a taxa de transição calculada para transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ é menor do que a taxa de transição calculada para a transição $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$.

4.7. Conversão Ascendente de Energia

Os espectros de conversão ascendente de energia (“upconversion”) foram obtidos, com excitação direta do íon Yb^{3+} em 980nm, como mostrado no diagrama de níveis da figura 4.7. Inicialmente há uma rápida transferência de energia (TE) para o nível $^3\text{H}_5$ do Tm^{3+} , em seguida há um decaimento multifônons (DM) para o nível $^3\text{F}_4$. A partir deste nível há absorções de estado excitado (AEE); pela absorção de um fóton de 980nm, tem-se a excitação do nível $^3\text{F}_{2,3}$, que emite em 660nm ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$) e/ou decai por DM até o nível $^3\text{H}_4$, onde absorve mais um fóton de 980nm, excitando o nível $^1\text{G}_4$, o qual da origem a emissão em 480nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$).

Figura 4.7: Diagrama de níveis dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+} . Com detalhes do processo de conversão ascendente de energia: TE: Transferência de energia, AEE: absorção do estado excitado e DM: Decaimento multifônons.

A Figura 4.8(A) apresenta os espectros de conversão ascendente de energia para amostras com 2% de Tm_2O_3 , preparadas em atmosfera ambiente e de N_2 . No detalhe desta figura, tem-se um gráfico com a intensidade das emissões, em 480nm e 650nm, em função da concentração de Tm^{3+} . Para ambas emissões a intensidade decai com o aumento da concentração de Tm^{3+} , indicando novamente o processo de supressão de luminescência. Este comportamento é devido ao rápido decréscimo do tempo de vida do nível metaestável $^3\text{F}_4$, associado à redução de população deste estado e conseqüentemente dos outros estados $^3\text{F}_{2,3}$ e $^1\text{G}_4$. A transferência de energia entre os íons vizinhos e o armadilhamento em defeitos também contribuem para esta diminuição. Nota-se que na emissão em 480nm do nível $^1\text{G}_4$, o decréscimo é mais acentuado, pois também é somada ao processo a diminuição do tempo de vida do nível $^3\text{H}_4$.

Figura 4.8: (A) Espectros de conversão ascendente de energia. No detalhe, apresenta-se a intensidade da emissão em função da concentração de Tm^{3+} ; (B) Dependência das intensidades de emissão com a potência do laser de excitação.

Na figura 4.8(B) apresentamos a dependência do logaritmo da intensidade de emissão com o logaritmo da potência do laser de excitação, para cada uma das duas emissões referidas anteriormente. Através deste gráfico, foi possível confirmar o número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente de cada transição. Para a emissão em 650nm tem-se um coeficiente de inclinação da curva de aproximadamente 2, pois, é necessário a absorção de dois fótons para excitar o nível $^3\text{F}_{2,3}$. Em 480nm o coeficiente de inclinação da curva é de ~ 3 , devido a necessidade de absorção de três fótons para a excitação do nível $^1\text{G}_4$.

4.8. Parâmetros Espectroscópicos Calculados

Usamos os Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 obtidos (ver tabela 4.1), e as equações de 2.07 a 2.12 para calcularmos alguns parâmetros espectroscópicos importantes tais como: A_{JJ} , β_{JJ} , τ_{rad} , τ_{exp} e η . Para o cálculo das propriedades listadas na tabela 4.6, utilizamos os espectros com concentração de 0.1%Tm³⁺, pois como a teoria de Judd-Ofelt considera apenas os processos radiativos, as amostras com menor concentração têm uma menor probabilidade de apresentar processos não radiativos como: migração de energia, relaxação cruzada, entre outros.

Podemos notar na tabela os valores obtidos para transição em 1810nm ($^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) na região do infravermelho, onde o tempo de vida (τ_{exp}) e conseqüentemente a eficiência quântica (η) decaem aproximadamente 37%, para a amostra processada em atmosfera ambiente, devido à presença de radicais OH⁻, como já discutido. Já para emissões na região do visível (transições a partir dos níveis 1D_2 e 1G_4), as diferenças na eficiência quântica são da ordem de 13% e 22% respectivamente, pois a influência do OH⁻ é bem menor nessa região espectral.

Para o nível 3F_4 obtivemos uma eficiência quântica (η) igual a 8,4%, maior do que a apresentada por Miniscalco^[8] para vidros silicatos com o mesmo íon (~ 3%). No mesmo trabalho foram estimados valores entre 25 e 50% para eficiência quântica do nível 1G_4 , em nosso vidro obtivemos valores entre 39 e 43%.

A seguir temos a tabela 4.6, com o resumo dos parâmetros espectroscópicos calculados.

<i>Transição</i>	λ_{em} (nm)	ΔE (cm ⁻¹)	A_{JJ} (s ⁻¹)	A_{DM} (s ⁻¹)	β_{JJ}	τ_{rad} (ms)	$\tau_{exp}(\mu s)$ N ₂	$\tau_{exp}(\mu s)$ Amb	η (%) N ₂	η (%) Amb
³ F ₄ → ³ H ₆	1810	5540	105.71		1.00	9.46	790	500	8.4	5.3
³ H ₅ → ³ F ₄	3762	2658	4.34	0.04	0.03	5.88				
³ H ₆	1219	8198	115.57	49.89	0.97					
³ H ₄ → ³ H ₅	2324	4302	7.62	1.81	0.01	1.38	13	12	1.0	0.9
³ F ₄	1436	6960	57.46	4.29	0.08					
³ H ₆	800	12500	651.76		0.91					
³ F ₃ → ³ H ₄	3976	2515	2.00	0.06	0.01	0.91	163	112	17.9	12.3
³ H ₅	1467	6817	178.86		0.16					
³ F ₄	1054	9486	33.34		0.03					
³ H ₆	665	15026	876.56		0.80					
³ F ₂ → ³ F ₃	30864	324	0.03	0.03	0.00	1.20				
³ H ₄	3508	2850	8.66		0.01					
³ H ₅	1398	7152	95.51		0.11					
³ F ₄	1019	9810	420.37		0.51					
³ H ₆	651	15350	308.57		0.37					
¹ G ₄ → ³ F ₃	1795	5570	4.79		0.01	0.95	460	360	48.4	37.9
³ F ₂	1697	5894	23.53	0.55	0.02					
³ H ₄	1188	8420	119.79	5.87	0.12					
³ H ₅	786	12722	329.43	23.73	0.32					
³ F ₄	651	15361	70.77	2.28	0.07					
³ H ₆	478	20920	473.75		0.46					
¹ D ₂ → ¹ G ₄	1472	6792	114.92		0.007	0.067				
³ F ₃	788	12686	406.24	11.02	0.03					
³ F ₂	809	12362	623.65	17.72	0.04		26	25	38.8	37.3
³ H ₄	661	15121	959.39		0.07		29	25	43.3	37.3
³ H ₅	512	19514	51.64		0.003					
³ F ₄	451	22172	9854.50		0.66		27	25	40.0	37.3
³ H ₆	361	27712	2820.32		0.19					

Obs: N₂ amostras processadas em atmosfera de nitrogênio e Amb amostras processadas em atmosfera ambiente.

Tabela 4.6: Propriedades radiativas dos vidros sódio aluminofosfato co-dopados com íons Tm³⁺ e Yb³⁺.

4.9- Íon Yb^{3+} :Medidas

Nesta seção são apresentadas as medidas de luminescência e tempos de vida do íon Yb^{3+} , nas amostras co-dopadas com Yb^{3+} e Tm^{3+} , bem como os cálculos dos microparâmetros (C_{DD} e R_C) e probabilidade de transferência entre íons (W_{DD}), aplicando a teoria de Foster-Dexter.

4.9.1-Luminescência

Os espectros de luminescência do íon Yb^{3+} , são apresentados na figura 4.9 (A), para as amostras feitas em atmosfera de N_2 . Estes foram obtidos através da excitação em 355nm diretamente na rede, pois, como foi visto no espectro de absorção (figura 4.2 (A)), a partir de 380nm há absorção da própria matriz vítrea. Em seguida por decaimento multifonônicos o nível superior $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} é populado, resultando na transição em 1005nm para o nível fundamental ($^2F_{7/2}$). O tempo de vida e a intensidade de emissão do Yb^{3+} , são influenciados pela presença do OH^- , como pode ser visto no anexo da figura 4.9 (A). Onde é possível observar-se que, tanto para as amostras obtidas em atmosfera ambiente quanto para aquelas processadas em atmosfera de nitrogênio, quanto maior for a concentração de íons de Tm^{3+} , menor será a intensidade da sua emissão. Isso ocorre apesar de a concentração de íons Yb^{3+} permanecer fixa, pois, o aumento da população dos íons Tm^{3+} , gera o aumento no processo de transferência de energia para estes íons, de modo que a intensidade de emissão do Yb^{3+} diminui. A diminuição na intensidade de emissão é de aproximadamente 40% para as amostras processadas em atmosfera ambiente.

Ainda analisando os espectros de emissão é possível, observar o efeito da reabsorção de energia em 980nm (veja na figura 4.2 (A), pico muito intenso na absorção). Isto ocorre, pois o íon Yb^{3+} tem apenas dois níveis eletrônicos na camada 4f, assim ao emitir uma parte da luminescência é reabsorvida. Este fenômeno pode ser minimizado mudando-se, a posição do

feixe de excitação na amostra, de maneira a deixá-lo mais próximo da superfície lateral onde a luminescência está sendo coletada. Outra forma de minimizar a reabsorção é excitando frontalmente a amostra na mesma direção da emissão e/ou diminuindo a espessura e o tamanho da mesma. Isto porque quanto mais espessa a amostra, maior será a reabsorção^[9]. As amostras analisadas neste trabalho, têm espessuras de aproximadamente 2mm.

Figura 4.9: (A) Espectro de luminescência do íon Yb^{3+} ; (B) Dependências das intensidades de emissão em 1005 e 1800 nm, com a concentração Tm^{3+} .

Na figura 4.9 (B) mostramos o gráfico da evolução da intensidade da luminescência do Yb^{3+} em 1005nm e do íon Tm^{3+} em 1800nm, em função do aumento da concentração de Tm^{3+} , para as amostras obtidas em atmosfera de nitrogênio. Observamos que ao se aumentar a concentração de Tm^{3+} a intensidade da emissão do Yb^{3+} diminui, pois ocorre um aumento na transferência de energia (TE) deste íon para os íons Tm^{3+} . Assim, simultaneamente a intensidade da emissão em 1800nm aumenta. Esta tendência indica que na matriz vítrea ocorre um eficiente processo de transferência de energia do Yb^{3+} para o Tm^{3+} .

4.9.2-Tempo de Vida Radiativo

Por apresentar apenas um nível eletrônico excitado na configuração $4f^{13}$, o íon Yb^{3+} apresenta somente a absorção referente à transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$. Assim, torna-se impossível calcular diretamente os parâmetros de intensidade Ω_λ de Judd-Ofelt, e posteriormente o tempo de vida radiativo.

Entretanto podemos, calcular o tempo de vida radiativo do nível $^2F_{5/2}$, pelo método de reciprocidade, através da equação 2.24, demonstrada na seção 2.5:
$$\frac{1}{\tau_{if}} = \frac{8\pi c n^2}{\lambda^4} \frac{g_i}{g_f} \int_0^\infty \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda.$$

Utilizando-se esta expressão e considerando $\lambda_p=976\text{nm}$ e $n=1.509$ com $g_i=6$ e $g_f=8$, obtivemos o tempo de vida radiativo, $\tau_{\text{rad}}=1.31\text{ms}$. Este valor está próximo do tempo de vida medido por W. G. Quirino ^[10] para uma amostra dopada somente com $0.1\%\text{Yb}^{3+}$ sem Tm^{3+} , ou seja, a presença de processos não radiativos é muito pequena, ficando bem próximo do valor para tempo de vida radiativo.

Como nas amostras utilizadas neste trabalho temos a concentração de Yb^{3+} fixa, avaliamos a influência do aumento da concentração de íons Tm^{3+} , no tempo de vida e eficiência quântica para ambos os conjuntos de amostras (preparadas em atmosfera de N_2 e ambiente).

Figura 4.10: Decaimento Temporal da intensidade da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} para as amostras processadas em atmosfera de nitrogênio e de ambiente.

O tempo de vida do íon Yb^{3+} foi medido para todas as concentrações e condições de síntese (atmosfera de N_2 e ambiente). Em todos os casos o decaimento da luminescência é exponencial como mostrado na figura 4.10, na qual apresentamos o decaimento para as amostras com 0.1% Tm^{3+} em escala semilogarítmica. Devido à presença de OH^- , há uma diminuição de aproximadamente 38% no tempo de vida para a amostra feita em atmosfera ambiente.

O tempo de vida medido para o Yb^{3+} na amostra com menor concentração de Tm^{3+} é menor ($\tau = 850\mu\text{s}$) do que o tempo de vida medido para a mesma matriz vítrea e mesma concentração de Yb^{3+} (4.77×10^{20} íons/ cm^3), porém sem a presença de íons Tm^{3+} , aproximadamente 1.2ms^[10]. Isto ocorre devido há transferência de energia não radiativa do Yb^{3+} para o íon Tm^{3+} , já discutidas anteriormente.

Figura 4.11: (A) Tempos de vida medidos para transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de Tm^{3+} . (B) Eficiência quântica da emissão em 1005nm em função da concentração de Tm^{3+} .

A partir das curvas exponenciais determinamos os valores dos tempos de vida do nível $^2\text{F}_{5/2}$, para ambos os conjuntos de amostras, e em função da concentração de Tm^{3+} , como apresentado na figura 4.11 (A). Como já discutido, para amostras com 0.1% Tm^{3+} há uma diferença de 38% nos tempos de vida medidos, porém ao aumentarmos a concentração de Tm^{3+} ,

esta diferença diminui para 15%; pois, aumentamos sensivelmente a probabilidade de transferência de energia para íons Tm^{3+} .

Na figura 4.11 (B) apresentamos os valores da eficiência quântica da luminescência (η) do nível $^2\text{F}_{5/2}$, determinados pela razão entre o tempo de vida radiativo calculado pelo método reciprocidade, (detalhes na seção 2.5) e o tempo de vida experimental. O decréscimo observado na eficiência quântica e na intensidade de emissão com o aumento da concentração de Tm^{3+} , é atribuído à redução das distâncias interiônicas entre os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} . De modo que migração de energia entre estes íons, seguido por acoplamentos com radicais OH^- , torna-se mais fácil de ocorrer.

4.10-Análise dos Processos de Transferência de Energia

Em materiais com potencial laser, é de fundamental importância analisar os processos de transferência de energia, principalmente no caso de co-dopagem, com dois ou mais dopantes, como é feito neste trabalho. Os principais processos analisados foram: migração de energia (ME) entre os íons Yb^{3+} , transferência de energia (TE) entre os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} e interação com os radicais OH^- . Usando os modelos sugeridos por Foster, Dexter e Miyakawa, (capítulo 2), calculamos as probabilidades e microparâmetros de transferência de energia entre os íons Yb^{3+} (W_{DD} , C_{DD} e R_C) e entre os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} (W_{DA} , C_{DA} e R_C).

4.10.1-Cálculos dos Parâmetros de Transferência Yb^{3+} - Yb^{3+} - Modelo Föster-Dexter

Para os cálculos dos parâmetros de transferência de energia entre os íons Yb - Yb , usamos o Modelo Föster-Dexter, pois, se trata de um processo ressonante de migração de energia.

O cálculo da taxa de transferência de energia foi feito usando-se a equação (2.34):

$$W_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar c^2 Q_A^{abs} Q_D^{emis}}{4\pi^3 n^2 R^6} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^2} d\Delta E, \text{ onde } Q_A^{abs} \text{ é área de seção de choque de absorção que foi calculada usando-se o espectro de absorção do } Yb^{3+} ({}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}), \text{ obtido pelo espectrômetro } \lambda, \text{ figura 4.2 (A), convertido de coeficiente de absorção } (\alpha) \text{ para seção de choque de absorção } (\sigma_{abs} = \alpha/N, \text{ onde } \alpha \text{ é coeficiente de absorção em função do comprimento de onda e } N \text{ é a concentração de íons } Yb^{3+} (\lambda), \text{ sendo } N=4.77 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3) \text{ e por fim tendo a área abaixo da curva integrada, onde obtivemos } Q_A^{abs} = 3.15 \times 10^{-18} \pm 0.05.$$

Para o cálculo da área da curva de seção de choque de emissão (Q_A^{emis}) é necessário que tenhamos os espectros de emissão convertidos em de seção de choque (σ_{em}). Entretanto a montagem experimental usada nas medidas nos fornece espectros de emissão normalmente em unidades arbitrárias, sendo assim, foi necessário primeiramente “calibrar” os espectros para unidade desejada (cm^2), para isto usamos o método proposto por Fuchtbauer- Lundenburg (seção 2.6.2), usando a equação 2.39:

$$\boxed{\beta \frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{1}{\gamma} \int \nu^2 \gamma \sigma_{em}(\nu) d\nu}$$

onde: n é índice de refração da amostra igual a 1.509, c é a velocidade da luz, τ_{rad} é o tempo de vida radiativo calculado pelo método de reciprocidade, (equação 2.24) cujo o valor é igual a 1.3ms; β é a razão de ramificação referente a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Entretanto quando no íon doador o nível metaestável possui transição apenas para o nível fundamental, como no caso do Yb^{3+} , a razão de ramificação é sempre igual a 1. Considerando o produto $\gamma \sigma_{em}$ como sendo o espectro de emissão obtido experimentalmente, podemos extrair o valor de γ , o qual é uma

constante de ajuste de intensidade (calibração do espectro). Esta constante varia com a espessura da amostra, concentração dos íons dopantes, intensidade de bombeio e depende da geometria da montagem experimental, aparatos ópticos, amplificadores, etc. O valor de $\gamma = 2.11 \times 10^{20}$ foi calculado, isolando-o na equação citada anterior. Dividindo-se o espectro de emissão original por este valor, obtemos o espectro da seção de choque de emissão mostrado na figura 4.12 (A), juntamente com espectro de seção de choque de absorção. Com este espectro calculamos a integral da curva de seção de choque de emissão, $Q_D^{emi} = 4.53 \times 10^{-18} \pm 0.05$.

Figura 4.12: (A) Espectros da seção de choque de emissão em cm^2 , obtido usando-se o método de Fuchtbauer- Lundenburg, e da seção de choque de absorção para o íon Yb^{3+} . (B) Espectro da superposição dos espectros da seção de choque de emissão e da seção de choque de absorção para o íon Yb^{3+} .

Na figura 4.12 (A) observamos que há uma superposição dos espectros de seção de choque de emissão e de absorção. Ao normaliza-los, por meio da divisão da intensidade dos mesmos, pelas suas respectivas áreas integradas (Q_A^{abs} e Q_D^{emi}), temos suas a forma de linha; e a partir da multiplicação das seções de choque normalizadas ($\sigma_{emis} \times \sigma_{abs}$) e divisão pela energia ao quadrado, obtivemos a superposição, mostrada na figura 4.12 (B). A integral desta curva de

superposição calculada é igual a: $\int \frac{f_D(\Delta E)f_A(\Delta E)}{E^2} d\Delta E = 5.80 \times 10^{-12}$ e por fim a distância entre os íons dopantes é dada por $R = (3/4\pi N)^{1/3}$, no nosso caso temos $N = 4.77 \times 10^{20}$ íons/cm³, então $R = 7.93 \times 10^{-8}$ cm. Substituindo estes valores calculados na equação 2.34, obtemos a probabilidade de transição ($W_{DD(Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+})}$) igual a 16760 ± 175 s⁻¹. Para o calculo dos microparâmetros (definidos na seção 2.6.2) obtivemos: constante de transferência de energia, $C_{DD(Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+})} = 42.1 \pm 0.9$ cm⁶s⁻¹ e o raio crítico é a distância interiônica ($R_c = (C_{DD} \times \tau_{rad})^{1/6}$), onde a probabilidade de emissão é igual a probabilidade de transferência de energia, $R_c = 13.3 + 0.1$ Å.

Outro método equivalente para se calcular W_{DD} e C_{DD} foi proposto por McCumber (seção 2.6.2). Neste método o espectro de seção de choque de emissão para uma transição eletrônica, pode ser obtido a partir da seção de choque de absorção ($\sigma_{abs} = \alpha/N$), usando-se a expressão

$$2.37, \sigma_{em} = \sigma_{abs} \frac{Z_e}{Z_f} \exp\left[\frac{(E_{if} - h\nu)}{kT}\right].$$

Na figura 4.13 (A) apresentamos o espectro de seção de

choque de emissão calculado a partir do espectro de absorção do Yb³⁺ (figura 4.2 (A)). Por meio destes espectros foi possível calcularem-se os microparâmetros, para compara-los com aqueles obtidos pelo método de Fuchtbauer-Lunderburg, usado anteriormente. Os valores calculados utilizando-se as equações 2.34, 2.35 e 2.36, foram:

$$W_{DD(Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+})} = 18590 \pm 200 \text{ s}^{-1}, C_{DD(Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+})} = 46.2 \times 10^{-40} \pm 0.9 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \text{ e } R_c = 13.4 + 0.1 \text{ Å}.$$

Método	$W_{DD(Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+})} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$C_{DD(Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+})} \text{ (cm}^6 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$R_c \text{ (Å)}$
Fuchtbauer-Lunderburg	16800 ± 200	$42.1 \times 10^{-40} \pm 0.9 \times 10^{-40}$	13.3 ± 0.1
McCumber	18600 ± 200	$46.2 \times 10^{-40} \pm 0.9 \times 10^{-40}$	13.4 ± 0.1

Tabela 4.7: Microparâmetros calculados por ambos métodos: Fuchtbauer-Lunderburg e McCumber

Os valores dos parâmetros W_{DD} e C_{DD} , são constantes, tanto para os cálculos, usando-se o método de Fuchtbauer-Lundenburg, quanto utilizando-se o método de McCumber; pois, o processo de migração de energia entre os íons Yb–Yb, são independentes da concentração de Tm^{3+} , e os íons Yb^{3+} têm sempre concentração fixa (5% Yb_2O_3), consideramos então que as distâncias entre os íons variam pouco.

Figura 4.13: (A) Espectros de seção de choque de emissão em cm^2 obtido usando o método de McCumber e de seção de choque de absorção para o íon Yb^{3+} . (B) Espectro da superposição dos espectros seção de choque de emissão de seção de choque de absorção para o íon Yb^{3+} .

Comparando-se os valores obtidos, (ver tabela 4.7) temos uma diferença de aproximadamente 9.7% a mais para os valores obtidos pelo método de McCumber. Esta pequena diferença ocorre pelo fato do espectro de emissão medido apresentar reabsorção em 976nm, como pode ser visto na figura 4.14 (A). De tal modo que ao multiplicar-se um espectro de seção de choque de absorção pelo espectro de seção de choque de emissão, obtenha-se um espectro de superposição com área maior 4.14 (B). Podemos ver também que a seção de choque em 1005nm é o dobro para o espectro medido também devido a reabsorção.

Figura 4.14: (A) Espectros seção de choque de emissão obtidos utilizando o método de Fuchtbauer- Lundenburg e de McCumber. (B) Comparação entre os espectros de superposição obtidos utilizando ambos os métodos.

O valor obtido para o micro-parâmetro C_{DD} está próximo daqueles referidos na literatura; para vidros: Aluminato $C_{DD} = 49.5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ e LG-750 (vidros fosfato comercial) $C_{DD} = 46.2 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. [1,9,11]

4.10 .2- Cálculos dos Parâmetros Para Processos Não Ressonantes (Yb^{3+} - Tm^{3+})

O processo de transferência de energia que ocorre entre os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} é não ressonante; portanto, para o cálculo dos micro-parâmetros usamos a teoria proposta por Dexter-Miyakawa, discutida na seção 2.6.3.

Na figura 4.15 temos os espectros de seção de choque de emissão do Yb^{3+} , calculado pelo método Fuchtbauer-Lundenburg e o espectro de seção de choque de absorção do Tm^{3+} para amostra com 2% Tm_2O_3 .

Figura 4.15: Seção de choque absorção do íon Tm^{3+} e seção de choque de emissão do íon Yb^{3+} em função do comprimento de onda.

Como podemos observar, não há superposição espectral (figura 4.15), esta superposição ocorre por meio de transferência de energia e aniquilamento de fônons, para o nosso caso pois se trata de um processo Stokes. Assim sendo para calcular e avaliar os parâmetros de transferência de energia se faz necessário a aniquilação de um ou mais fônons.

Para obtemos a superposição espectral, foi subtraído do espectro de emissão do Yb^{3+} (doador), o valor da energia máxima de fônons da rede, que é igual a 1200 cm^{-1} , para matriz estudada [1]. Na figura 4.16 (A) apresenta-se a superposição espectral gerada ao se subtrair um fônion, e na figura 4.16 (B) tem-se a superposição após serem subtraídos dois fônons do espectro original. A subtração de três fônons, não é necessária pois não há superposição.

Figura 4.16: Superposição espectral $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$: (A) Subtração de 1 fônon. (B) Subtração de 2 fônons.

Para calcular a probabilidade de transferência de energia (W_{DA}) nestes processos não ressonantes entre os íons $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$, utilizamos a equação 2.36, onde são inseridos os termos referentes ao processo não ressonante da transferência de energia, calculados por meio das equações: 2.42, 2.43 e 2.44. As integrais de superposição das curvas, para ambas as situações mostradas nas figuras 4.16 (A) e 4.16(B) são inseridas na expressão 2.40. A área da superposição gerada ao subtrair-se 2 fônons, (figura 4.16(B)) é aproximadamente 100 vezes menor, do que a área da superposição gerada ao se subtrair um fônon (figura 4.16(A)). A constante de transferência de energia (C_{DA}), foi calculada usando a expressão 2.35.

	$W_{\text{DA}} (\text{s}^{-1}) (\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+})$		$C_{\text{DA}} (10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}) (\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+})$	
	Nitrogênio	Ambiente	Nitrogênio	Ambiente
Concentração de Tm^{3+}				
2.0%	3121	2934	3.99	3.76
1.5%	2686	2440	3.99	3.63
1.0%	2913	2503	5.07	4.35

Tabela 4.8: Taxa de transferência e micro-parâmetros para condições não ressonantes.

Na tabela 4.8 temos um resumo dos valores calculados para os parâmetros W_{DA} e C_{DA} , para transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} . Analisando os resultado da tabela, é

possível concluir que para maiores concentrações de Tm^{3+} , ocorre o aumento de transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Tm^{3+} , os valores da W_{DA} aumentam gradativamente com o aumento da concentração de Tm^{3+} , devido à diminuição na distância entre os íons dopantes. A probabilidade (W_{DA}) tem uma dependência de com a distância entre os íons de R^{-6} . O raio crítico calculado foi de 8.9Å.

4.11- Referências Bibliográficas

- [1] D. L. Rocco. “Estudo Espectroscópico dos Vidros sodio aluminiofosfatos: matrizes não dopadas e dopadas Eu^{+3} e Nd^{+3} ”. Tese apresentada no Instituto de física de São Carlos. (2002).
- [2] G. H. DIEKE. “*Spectra and Levels of Rare Earth Ions in Crystals*”. (1968). Editora H.M. Crosswhite and Hannah Crosswhite. p143. New York.
- [3] B.R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750. (1962).
- [4] G.S. Ofelt, “*J. Chem. Phys.*”. **37**, 511. (1962).
- [5] W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, “*J. Chem. Phys.*”. **49**, 4424. (1968).
- [6] W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, “*J. Chem. Phys.*”. **49**, 4412. (1968).
- [7] N. Spector, R. Reisfeld and L. Bohem. “*Chemical physics letters*”. **49**, 49. (1997).
- [8] W. J. Miniscalco in “*Rare earth doped fiber laser and amplifiers*”. Edited by M. J. F. Digonnet (Stanford Universidad. Press Stanford California, 19-113. (1993)
- [9] S. Dai, J. Yang L. Wen, L. Hu and Z. Jiang. *J. of Luminescence*” **104**, 55-63. (2003)
- [10] W. G. Quirino, M. J. Bell, S. L. Oliveira and L. A. O. Nunes. “*J. Of Non-Crystalline Solids*”. **351**, 2042-2046. (2005).
- [11] D. F. de Souza. “Estudo Espectroscópico de Vidros Fluoretos e óxidos dopados com $\text{Er}^{+3}:\text{Yb}^{+3}\text{Tm}^{+3}:\text{Ho}^{+3}$ ”. Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos. (2000).

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÃO:

Neste trabalho apresentamos os estudos espectroscópicos realizados na matriz vítrea sódioalumínio fosfato co-dopada com terras-raras: Yb^{3+} e Tm^{3+} . Os estudos foram feitos comparando dois conjuntos de amostras processadas em diferentes condições atmosféricas: atmosfera de nitrogênio e ambiente, bem como analisando os efeitos da variação da concentração de Tm_2O_3 mantendo a concentração de Yb_2O_3 fixa. Avaliamos os parâmetros e propriedades que caracterizam o sistema. A seguir são resumidos os principais resultados e conclusões obtidos ao longo do trabalho desenvolvido.

5.1-Absorção

Por meio do espectro de absorção das amostras, foi possível, identificar as transições dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} e observar um aumento linear do coeficiente de absorção das transições do Tm^{3+} com o aumento da concentração dos mesmos, já o coeficiente de absorção do íon Yb^{3+} permanece constante, pois, a concentração deste íon não varia. Observamos, a partir de 700nm a absorção da própria matriz vítrea, ficando mais evidente em 380nm. Não observamos nenhuma linha anormal, nos espectros, que pudesse indicar a presença de formação de aglomerados.

5.2-Parâmetros de Judd-Ofelt

Com a teoria de Judd-Ofelt igualamos as forças de oscilador calculadas e experimentais, obtendo os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, $\Omega_2 = 3.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4 = 0.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = 0.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Usando estes parâmetros, calculamos as forças de oscilador, as quais estão bem próximas das forças de oscilador experimentais, com um erro quadrático médio igual a 6.5%.

Com estes parâmetros de intensidade, calculamos as propriedades radiativas do material. Entre elas o cálculo da eficiência quântica, para transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ em 1810nm, onde a influência do radical OH^- é maior. É importante notar que obtivemos um aumento de 58% na eficiência quântica do material, para a amostra com 0.1% de Tm^{3+} . Para a amostra feita em atmosfera ambiente a eficiência foi igual, $\eta_{\text{amb}}=5.3\%$, enquanto aquela produzida em atmosfera de N_2 apresentou um valor igual a $\eta_{\text{Nit.}}=8.4\%$. Com o aumento da concentração de íons Tm^{3+} é observado um decréscimo na η de ambos conjuntos de amostras (N_2 e Ambiente), o qual é atribuído a redução das distâncias inter-iônicas entre os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} , pois a migração de energia entre estes íons aumenta.

5.3-Luminescência Visível

As emissões na região visível foram obtidas por meio de bombeio direto nos íons Tm^{3+} . As emissões em 450, 480 e 660nm referentes às transições ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$), ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) e ($^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, superposição) respectivamente, foram obtidas pela excitação do nível 1D_2 em 355nm e excitando o nível 1G_4 em 457nm, observamos emissões em torno de 480nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 650nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$) e 790nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_5$), a intensidade da banda

em 480nm é muito maior comparada com a emissão em 650nm, pois a excitação é ressonante com o nível emissor. Observamos que na região espectral do visível a influência do radical $\text{OH}^\cdot$ é pouca, pois, as intensidades de emissão são muito próximas para ambos os conjuntos de amostras. A intensidade máxima de emissão em ambos os conjuntos das amostras, ocorre quando a concentração de Tm_2O_3 é igual 1.0%; para concentrações maiores a intensidade começa a diminuir por causa da supressão da luminescência, devido aos processos de transferência de energia (migração), seguidos de decaimentos multifônons, tanto para os íons TR^{3+} vizinhos, como para os radicais $\text{OH}^\cdot$ e outras impurezas.

5.4-Luminescência Infravermelho

Na região do infravermelho, foi possível medir a partir do bombeio no íon Yb^{3+} e transferência de energia para o íon Tm^{3+} a emissão em 1810nm. Pudemos verificar que a presença de $\text{OH}^\cdot$ é significativamente reduzida, pois as emissões são mais intensas para as amostras preparadas em atmosfera de nitrogênio, chegando praticamente o dobro para a amostra com 2.0% Tm^{3+} , comparada a amostra preparada em atmosfera ambiente. Efetivamente medidas comparativas de transmissão na região do infravermelho, entre as amostras preparadas em atmosfera de nitrogênio e de ambiente, mostraram um aumento de 32% na janela de transmissão, abrangendo um intervalo entre 350nm e 3700nm. Também foi observado que quanto maior a concentração de Tm^{3+} , maior a intensidade de emissão. Outro fator importante constatado, foi o fato de não haver região de supressão da luminescência para concentrações até 2.0% Tm^{3+} , independente das condições atmosféricas de processamento.

As emissões do íon Yb^{3+} , foram medidas em torno de 1005nm, referente a transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, onde foi possível analisar o papel de doador deste íon, uma vez que observamos a

diminuição intensidade da luminescência, a medida que a concentração de Tm^{3+} aumenta, mostrando a ocorrência de transferência de energia do íon Yb^{3+} para o íon Tm^{3+} . Também foi possível observamos um processo de reabsorção de energia em 980nm, por causa da posição do feixe do laser de bombeio nas amostras, e espessura das mesmas.

5.5-Tempo de Vida

Foram medidos tempos de vida para emissões na região do infravermelho e visível. Para a transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ no infravermelho, obtivemos a maior variação nos tempos medidos comparando as amostras feitas em atmosfera ambiente e de nitrogênio, pois a influência do OH^- é bem maior do que na região do visível, onde observamos uma diferença bem pequena, chegando no máximo a 20%, enquanto que no infravermelho temos uma diferença de até 58%.

5.6-Conversão Ascendente de Energia

Os principais mecanismos envolvidos no processo de conversão ascendente de energia foram, transferência de energia do Yb^{3+} para o Tm^{3+} e absorção de energia do estado excitado, mecanismos mostrado na figura 4.7. Foram observados emissões em 480 e 650nm, referentes às transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$, e por meio do monitoramento da intensidade destas emissões em função da potência de bombeio do laser, foi possível, analisar o número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente, sendo 2 para a transição $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ (650nm) e 3 fótons para a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$.

5.7-Processos de Transferência de Energia

Foram calculados os parâmetros de transferência de energia para interação entre Yb-Yb e Yb-Tm. A constante de transferência de energia, $C_{DD(Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+})}$, que caracteriza a migração de energia entre os íons Yb^{3+} , foi calculada, por meio do Modelo proposto por Förster-Dexter, pois se trata de um processo ressonante de migração de energia; $C_{DD(Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+})} = 42.1 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ e a probabilidade de transferência obtida foi igual a $W_{DD(Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+})} = 16760 \pm 175 \text{ s}^{-1}$, isto usando o método Fuchtbauer-Lunderburg, onde o espectro de seção de choque de emissão utilizado foi o obtido por meio do espectro de emissão medido. Já usando o método de McCumber, onde o espectro de seção de choque de emissão é obtido através do espectro seção de choque de absorção, temos um aumento de 9.7% nos parâmetros, pois não consideramos a reabsorção presente na emissão do Yb^{3+} .

Já a constante de transferência de energia, $C_{DA(Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+})}$, que caracteriza a transferência de energia do íon Yb^{3+} para o íon Tm^{3+} , foi calculada, por meio do Modelo proposto Dexter-Miyakawa, pois se trata de um processo não ressonante; $C_{DA(Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+})} = 3.99 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ e para a probabilidade de transferência $W_{DA(Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+})}$, observamos um aumento gradativo, com o aumento da concentração de Tm^{3+} , pois, a distância entre os íons dopantes diminui.

5.8-Sugestões

Conseguimos melhorar desempenho da amostra aumentando sua eficiência quântica, e vários parâmetros interessante foram analisado, porém outros procedimentos são sugeridos para estudos futuros: com por exemplo adicionar a matriz vítrea o fluoreto de sódio (NaF), buscando

“quebra” das ligações do OH⁻ presentes na estrutura da matriz, bem como realizar medidas em função da temperatura para analisar melhor os processos de transferência de energia.

5.9-Artigos Publicados

Os trabalhos realizados ao longo do mestrado, geraram a publicação de alguns artigos. Dois encontram-se publicado e outro está sendo redigido. Todos estes trabalhos foram frutos da colaboração do Prof. Dr. Luis Antonio de Oliveira Nunes do laboratório de Laser e Aplicações, Prof.^a Dr.^a Andréa Simone Stucchi de Camargo e Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Terrile do laboratório de Magneto-Óptica. Abaixo estão listados os artigos.

[1] **I.A. A. Terra,** A. S. S. De Camargo, L. A. O. Nunes, R. A. Carvalho and M. C. Terrile. *Spectroscopic investigations of OH⁻ influence on near-infrared fluorescence quenching of Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped Metaphosphate Glasses.* Journal of Luminescence, (2007).

[2] **I.A. A. Terra,** A. S. S. De Camargo, L. A. O. Nunes, R. A. Carvalho and M. S. Li. *Evaluation of the OH⁻ influence on visible and near-infrared quantum efficiencies of Tm³⁺ and Yb³⁺ co-doped sodium aluminophosphate glasses.* Journal of Applied Physics, v. **100**, p. 123103, (2006).

5.10-Resumos Publicados em Anais de Congressos

Ao longo do mestrado alguns trabalhos foram apresentados em eventos regionais, nacionais e internacionais. Entre estes destacamos a participação e apresentação na 16th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids. Spectroscopic realizada em Segóvia-Espanha.

[1] **I.A. A. Terra,** A. S. S. De Camargo, L. A. O. Nunes, e M. C. Terrile. *Spectroscopic investigations of OH⁻ influence on near-infrared fluorescence quenching of Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped sodium-metaphosphate glasses.* In: 16th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, Segóvia-Espanha. (2007).

- [2] **I.A. A. Terra,** A. S. S. De Camargo, L. A. O. Nunes, M. C. Terrile e M. S. Li. *Estudo dos processos de transferências de energia entre íons Yb^{3+} e Tm^{3+} e processos de conversão ascendente de energia.* In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço-MG (2007).
- [3] **I.A. A. Terra,** A. S. S. De Camargo, L. A. O. Nunes, M. C. Terrile e M. S. Li. *Investigação da influência do OH nas propriedades ópticas e processos conversão ascendente de energia.* In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço-MG (2007).
- [4] **I.A. A. Terra,** A. S. S. De Camargo, L. A. O. Nunes e M. C. Terrile. *Estudos dos processos de transferências de energia entre íons Yb^{3+} e Tm^{3+} em vidros metafosfatos.* In: 2nd International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures, São Carlos-SP (2007)
- [5] **I.A. A. Terra,** A. S. S. De Camargo, L. A. O. Nunes, R. A. Carvalho, M. C. Terrile e M. S. Li. *Caracterização espectroscópica de vidros sódio aluminofosfato co-dopados com Yb^{3+} e Tm^{3+} .* In: I Escola avançada de óptica e fotônica (EAOF), São Carlos- SP. (2006)
- [6] **I.A. A. Terra,** A. S. S. De Camargo, L. A. O. Nunes, R. A. Carvalho, M. C. Terrile e M. S. Li. *Spectroscopic characterization of Yb^{3+} and Tm^{3+} co-doped sodium-aluminophosphate glasses.* In: XXIX - Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço-MG, (2006).
- [7] **I.A. A. Terra,** A. S. S. De Camargo, L. A. O. Nunes, R. A. Carvalho e M. C. Terrile e M. S. Li.. *Estudo do processo de conversão ascendente de energia em vidros sódio-aluminofosfato co-dopados com Yb^{3+} e Tm^{3+} .* In: 1º Encontro Regional de Materiais, Franca-SP. (2006).